ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 MARS 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Systèmes complexes de canaux de fuite en charge.*

Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Dans une Note récente ([1]), nous avons montré que dans le cas d'une chambre d'équilibre montée à l'extrémité aval d'un canal d'amenée ou à l'amont d'un canal de fuite, la condition d'amortissement des déplacements du plan d'eau s'écrit, dans tous les cas, que le système soit oscillant ou apériodique :

$$1 - 2p_0 h_0 < 0. \qquad (1)$$

D'autre part, dans une étude plus ancienne ([2]), nous avions montré comment dans le cas d'une chambre d'équilibre placée à l'extrémité aval d'un système de canaux d'amenée complexes, prenant l'eau dans plusieurs lacs où les plans d'eau sont à la même cote, on peut déterminer la valeur du rapport L/f de la longueur à la section du canal d'amenée unique équivalent à l'ensemble considéré au point de vue des oscillations engendrées dans la chambre. Nous avions également montré comment pouvait être calculée la perte de charge dans ce cas.

Nous avons eu récemment à étudier divers projets d'usines ne comportant pas de chambre d'équilibre sur les ouvrages d'amenée, mais mettant en jeu un système complexe de canaux de fuite en charge, protégé par une chambre d'équilibre, suivant un schéma analogue à celui de la figure 1.

Le fait que la cheminée d'équilibre est commune aux divers groupes rend immédiatement applicables nos formules à des ouvrages de ce genre. Par exemple, avec le schéma de la figure 1, on a, pour le rapport L/f du système

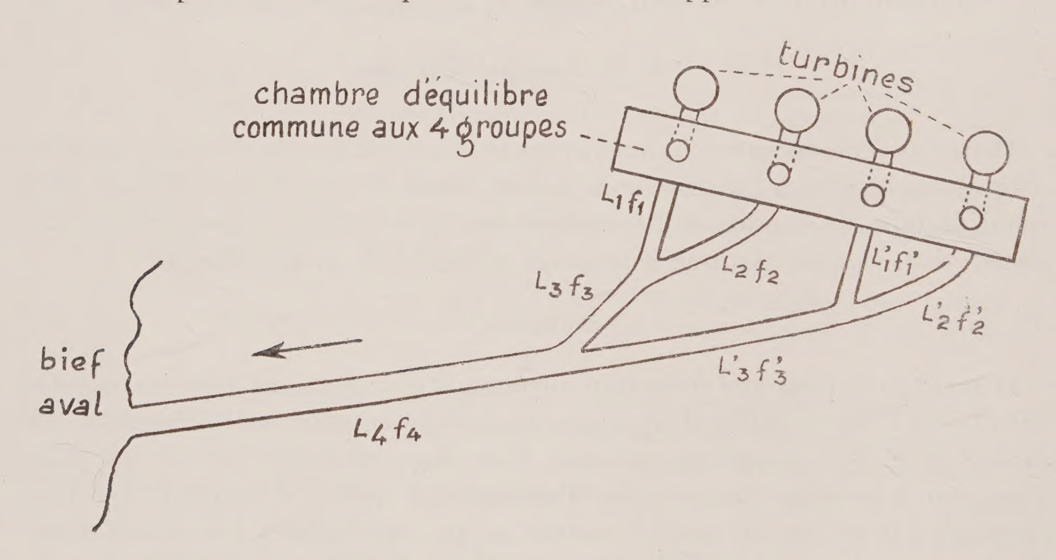
équivalent et pour le coefficient K caractérisant les pertes de charge

$$\frac{L}{f} = \frac{L_4}{f_4} + \frac{1}{\dfrac{1}{\dfrac{L_3}{f_3} + \dfrac{1}{\dfrac{f_1}{L_1} + \dfrac{f_2}{L_2}}} + \dfrac{1}{\dfrac{L'_3}{f'_3} + \dfrac{1}{\dfrac{f'_1}{L'_1} + \dfrac{f'_2}{L'_2}}}},$$

$$k = k_4 + \frac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{k_3 + \dfrac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{k_1}} + \dfrac{1}{\sqrt{k_2}}\right]^2}}} + \dfrac{1}{\sqrt{k'_3 + \dfrac{1}{\left[\dfrac{1}{\sqrt{k'_1}} + \dfrac{1}{\sqrt{k'_2}}\right]^2}}}\right]^2}.$$

On en déduit Z_*, T, P_{w_0}, pour le système complexe considéré.

Il est facile de voir que, dans le cas d'un système de canaux complexe d'amenée ou de fuite, la condition de stabilité est toujours donnée par l'expression (1) sous réserve de faire intervenir le canal équivalent et la perte de charge déterminée par les formules que nous venons de rappeler.



Nous allons transformer la condition (1) de manière à faire apparaître directement ces deux éléments.

Cette condition s'écrit, avec les notations habituelles :

$$Z_*^2 < 2 H_0 P_0,$$

or

$$Z_*^2 = U_0^2 \left(\frac{T}{2\pi}\right)^2 = U_0^2 \frac{LF}{gF} = \frac{1}{F} \frac{Q_0^2}{g} \frac{L}{f}.$$

On a donc

$$\frac{1}{F} \frac{Q_0^2}{g} \left(\frac{L}{f}\right) < 2 H_0 P_0$$

ou

(2) $$F > F_0,$$

avec

(3) $$F_0 = \frac{Q_0^2}{2g}\left(\frac{L}{f}\right)\frac{1}{H_0 P_0}.$$

Dans cette expression (3) de la section limite F_0 de la chambre d'équilibre, H_0 est la hauteur de chute et (L/f) désigne le rapport caractéristique du canal équivalent à l'ensemble des canaux considérés ; P_0 correspond, pour le débit Q_0, à la perte de charge dans l'ensemble complexe augmentée ou diminuée de la hauteur E_0 due à la vitesse dans la section du canal d'amenée située au droit de la chambre d'équilibre (augmentée pour une chambre à l'aval d'un système d'amenée, diminuée pour une cheminée à l'amont d'un système de fuite), comme nous l'avons indiqué ([3]).

On peut enfin observer que, pour un canal unique à section constante f, pour lequel on a $Q_0 = fW_0$, la relation (3) se ramène immédiatement à la condition classique de Thoma.

(*) Séance du 4 mars 1957.

([1]) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 148.

([2]) *Comptes rendus*, **215**, 1942, p. 245 et 501 ; **216**, 1943, p. 31 et 144.

([3]) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 183 et **243**, 1956, p. 1973.

THÉORIE DES GAZ. — *Une forme de l'équation d'état.* Note de M. Jacques Duclaux.

Nouvelle forme de l'équation d'état, de forme simple et valable dans des limites très étendues.

J'ai été amené, par une analogie de forme entre des courbes, à essayer une équation d'état de la forme

(1) $$P(V-b)\left[1+\frac{A}{(V-b)^n}\right] = RT,$$

où b est le covolume habituel, indépendant de la pression et de la température, tandis que A et n sont deux fonctions de la température seule. Les valeurs de A vont en décroissant à mesure que la température s'élève ; celles de n sont toujours voisines de l'unité, par exemple pour l'azote :

	n
à — 147° (température critique)	1,191
— 121°	1,043
0°	0,947

Malgré sa simplicité la relation (1) s'est montrée remarquablement exacte.

Dans une très grande étendue de températures et de pressions, elle n'introduit aucune erreur supérieure aux incertitudes expérimentales, soit quelques dix-millièmes. Ainsi à — 131°, température à laquelle l'azote est très loin de l'état parfait, la comparaison du calcul et de l'expérience donne :

Pression (atm).	PV calc.	PV obs.	$10^4 \times$ Diff.	Pression (atm).	PV calc.	PV obs.	$10^4 \times$ Diff.
25,29.......	.4 169	.4 168	+ 1	36,52.......	.3 605	.3 607	— 2
27,55.......	4 063	4 067	— 4	37,96.......	3 528	3 529	— 1
28,92.......	3 992	3 992	0	44,98.......	3 122	3 119	+ 3
31,73.......	3 855	3 858	— 3	49,14.......	2 868	2 868	0
33,65.......	3 757	3 760	— 3	51,73.......	2 721	2 731	—10
35,72.......	3 649	3 652	— 3	58,31.......	2 376	2 422	—46

La formule n'est en défaut que tout près du point critique. Ainsi dans l'exemple qui précède (dernière ligne du tableau) la pression est presque le double de la pression critique (33,5 atm.) et le volume est égal au volume critique. Mais l'erreur reste toujours faible : ainsi à 0°,8 du point critique elle n'atteint pas 3 % sur la valeur de PV, tandis que la formule de Van der Waals donne un chiffre 7 fois plus grand que le chiffre réel, soit une erreur plus de 200 fois plus grande.

L'équation (1) a le grand avantage de faire apparaître ce que j'ai appelé la *loi d'isocondensation*, propriété essentielle des gaz. Si l'on trace les isothermes en prenant pour abscisses les logarithmes de $(V - b)$ et pour ordonnées les valeurs de $P(V - b)/RT$, toutes sont superposables par une simple modification de l'échelle des abscisses, de telle sorte que si l'on en connaît une, on en déduit immédiatement toutes les autres en multipliant les abscisses par le même facteur. Si nous considérons un gaz sous les deux états (P_1, V_1, T_1) et (P_2, V_2, T_2) la formule (1) nous montre que la valeur de $P(V - b)/RT$ sera la même (c'est-à-dire le degré de condensation le même) si les coefficients satisfont à la relation

$$\frac{A_1}{(V_1 - b)^{n_1}} = \frac{A_2}{(V_2 - b)^{n_2}} \qquad \text{ou} \qquad \log A_1 - n_1 \log(V_1 - b) = \log A_2 - n_2 \log(V_2 - b),$$

relation qui exprime la loi d'isocondensation, vérifiée elle aussi dans la limite des erreurs expérimentales. Une conséquence est que si la relation (1) est exacte pour une certaine température, elle l'est pour toutes.

Cette relation n'est pas empirique. La théorie indique que la valeur de $P(V - b)/RT$ est le quotient de deux séries S_1 et S_2 dont chaque terme a une signification matérielle. La relation (1) exprime simplement une propriété mathématique de ces séries. Elle est ainsi une conséquence nécessaire de la théorie. Mais il ne semble pas possible d'en donner actuellement une déduction algébrique.

La représentation n'est d'ailleurs pas rigoureuse et il est facile de trouver des

conditions dans lesquelles l'équation d'état doit être en défaut. Contrairement aux autres, c'est aux pressions faibles qu'elle donne les résultats les moins exacts. Ainsi pour l'azote à 0° elle donne des écarts inférieurs à 1/1000e entre 25 et 100 atm. et atteignant 2/1000e à 13 atm.

Elle ne peut donc être considérée que comme une formule d'approximation, la solution rigoureuse étant donnée par les séries S_1 et S_2. Mais l'approximation est très bonne et les calculs sont simples. En plus la formule rend facile l'étude séparée de l'influence du volume et de celle de la température. Des deux paramètres qu'elle contient, l'un A, représente uniquement la seconde et l'autre, n, uniquement la première. La formule de Van der Waals, et *a fortiori* les équations plus compliquées qui en ont été dérivées, ne permettent pas cette distinction.

Ces considérations seront développées dans un prochain Mémoire.

PHYTOPATHOLOGIE. — *L'influence de la nutrition en fer sur la sensibilité des plantes de tomates envers la lycomarasmine.* Note (*) de M. **Ernst Gäumann.**

L'action pathogène de la lycomarasmine [Gäumann et Naef-Roth ([1])] est due en partie à sa propriété de former des chélates avec les ions de métaux lourds, et ceci dans les cellules de la plante-hôte. Ce faisant, deux effets contraires se superposent dans les tissus des feuilles de tomates, à savoir :

1. *L'effet de chélation locale.* — Le plus grand nombre des molécules de lycomarasmine arrivent dans les tissus foliaires non encore saturées; là, elles soustraient des ions métalliques à certains organelles et systèmes métaboliques, provoquant à l'intérieur des cellules des dommages par *carence locale* d'ions métalliques.

2. *L'effet dû au déplacement des ions métalliques par la lycomarasmine.* — Lors du cheminement à travers la tige, certaines molécules de lycomarasmine s'associent aux ions métalliques, présents soit directement sous forme d'ions, soit liés plus faiblement par d'autres substances chélatisantes, et s'unissent avec eux en complexes lycomarasmine-métal lourd. Les complexes solubles dans l'eau (ce qui est le cas pour le complexe lycomarasmine-fer) sont transportés dans les tissus foliaires comme les molécules de lycomarasmine non saturées. Là, une partie des complexes se décompose, par exemple sous des actions photochimiques ou par échange d'ion métallique avec des substances douées d'une plus grande puissance de chélation. Ainsi ces ions métalliques sont libérés dans un endroit « inapproprié » et causent dans les organelles et les systèmes métaboliques (par ailleurs très sensibles à cela) des dommages par *surabondance locale* d'ions métalliques.

Afin de vérifier cette hypothèse de travail nous avons cultivé des plantes de tomates sur des solutions nutritives avec des concentrations progressives en fer, toutes les autres conditions restant les mêmes. Si la concentration en fer augmente, les dommages causés par une même dose de lycomarasmine parcourent, au point de vue quantitatif, une courbe minimum (*fig.* 1). Au point de vue qualitatif les symptômes passent — dans l'espace compris entre les doses normale et double — de ceux d'une sous-nutrition en fer à ceux d'une sur-nutrition.

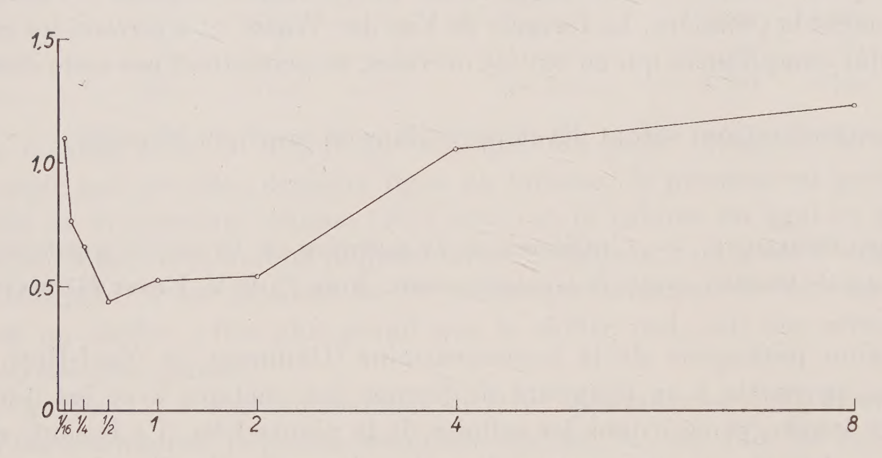


Fig. 1. — L'influence d'une *concentration progressive en fer* sur l'intensité des dommages causés aux jeunes plantes de tomates par une dose donnée de *lycomarasmine*.

Abscisses : Teneur relative en fer des solutions nutritives, 1 indiquant la teneur d'une solution normale.
Ordonnées : Valeur moyenne des dommages aux feuilles de tomates.

Chez les plantes de tomates sous-alimentées à l'extrême (1/16e de la ration normale en fer) la teneur des feuilles en fer est tellement basse que des nécroses typiques dues au manque de ce métal apparaissent spontanément et sont reconnaissables à l'œil nu. A cette carence de fer vient s'ajouter l'action de la lycomarasmine tendant à enlever les ions de fer aux systèmes enzymatiques encore en fonction. C'est pourquoi les dommages engendrés par la lycomarasmine ont la même apparence que ceux formés spontanément; ils se rapportent en effet et pour une grande part à une carence de fer renforcée ou entièrement provoquée.

Si la concentration en fer des solutions nutritives augmente, la teneur des feuilles en fer s'accroît également et par conséquent leur « avidité pour le fer » diminue. D'autre part, la teneur en fer des tiges augmente aussi et avec elle la quantité de métal enlevée par la lycomarasmine et libérée dans les feuilles. Ces ions, amenés en surplus, d'une part réduisent petit à petit le manque de fer régnant dans les tissus foliaires, d'autre part contrebalancent l'effet de chélation locale. Ceci explique que le taux

des dommages provoqués par la même dose de lycomarasmine (dommages dus en grande partie à un manque artificiel de fer) s'affaiblit lorsque la concentration en fer augmente (*fig.* 1, partie gauche de la courbe).

Si la lycomarasmine transporte de la tige aux feuilles 0,09 mg de fer par kilogramme poids vif, l'index des dommages aux feuilles atteint une valeur minimum s'élevant entre 40 et 60 % de la valeur initiale. Ce minimum, bien marqué, se place à 1/4 ou à 1/2 de la nutrition normale en fer; à ce point-là les dommages sont essentiellement dus à d'autres mécanismes d'action de la lycomarasmine qu'à sa faculté de chélation.

Avec une nutrition en fer encore plus abondante, les tissus foliaires seront progressivement saturés en fer. D'autre part, les molécules de lycomarasmine apportent dans les feuilles une plus grande quantité de fer soutirée à la tige (dont la teneur en fer a doublé entre temps). L'index des dommages causés par la dose de lycomarasmine augmente quantitativement pour atteindre presque le triple de la valeur initiale (*fig.* 1, partie droite de la courbe). Qualitativement les symptômes sont, pour ces concentrations, identiques à ceux causés par une surabondance de fer.

Ainsi pour les plantes de tomates *sous-alimentées* en fer, notre dose de lycomarasmine accentue les nécroses dues à la *carence* de fer et pour les plantes *sur-alimentées* elle renforce les dommages dus à la *surabondance.* Les réactions des plantes de tomates vis-à-vis de la lycomarasmine sont donc profondément modifiées par des différences relativement petites de la teneur en fer. Une nutrition normale en fer ou en d'autres métaux lourds se révèle donc être un important facteur de résistance aux toxines parasitogènes (pour autant qu'il s'agisse de substances chélatisantes) et par là aux maladies en général.

En outre, de petites quantités de métal provenant des produits antiparasitaires peuvent pénétrer à l'intérieur des feuilles et ceci dans l'ordre de grandeur où la présence de fer est déterminante pour leur sensibilité à la lycomarasmine (10^6-10^7 ions par cellule). Les sels de cuivre et de fer utilisés dans les traitements antiparasitaires pourraient donc posséder une double action; premièrement et principalement, ils ont un effet fongicide ou fongistatique, affectant la germination et le développement du *parasite*, secondement ils inhibent — dans des concentrations bien déterminées — les *toxines* du parasite.

(*) Séance du 4 mars 1957.

(1) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 541.

EMBRYOLOGIE. — *Mésoderme larvaire et postlarvaire chez les Myriapodes.*
Note (*) de M. **Constantin Davydoff.**

La conception selon laquelle il y aurait à l'origine du cœloblaste deux ébauches indépendantes — larvaire et postlarvaire — fut introduite en Embryologie par le savant russe P. P. Iwanoff en 1928 à propos des Annélides. Dans son *Traité d'Embryologie* paru en 1937 (en russe) il a tenté d'appliquer sa manière de voir aux autres groupes du Règne animal, mais en a trouvé plusieurs où ce principe ne semblait pas pouvoir s'appliquer. Parmi ces groupes il faut nommer les Myriapodes. Chez ceux-ci, d'après tous les chercheurs (Zograff, Metchnikoff, Heymons, Lignau), il n'existe pendant l'ontogénèse qu'une seule ébauche du mésoderme pour toutes les formations cœloblastiques de l'animal adulte. Pendant plusieurs années Iwanoff fait des tentatives pour éclaircir cette question, mais les résultats positifs de ses recherches n'apparaissent que dans son travail posthume paru en 1944 grâce aux bons soins de son élève Knorre (1). Après la mort d'Iwanoff, Knorre a publié tous les matériaux que son maître avait rassemblés sur la question qui l'intéressait durant les dernières années de sa vie. Je me permets de rappeler à ce propos qu'avant cette date j'ai publié — en 1943 — un travail dans lequel j'ai décrit l'existence de deux ébauches indépendantes du mésoderme cœloblastique chez les Scolopendrelles (2), une « diffuse » et l'autre « localisée » qui, à tous points de vue, correspondent au mésoderme larvaire et postlarvaire (ce travail est resté inconnu de ses élèves).

Dans le travail posthume d'Iwanoff, (très important, mais difficilement accessible aux savants occidentaux et qui risque de rester longtemps ignoré) nous trouvons, entre autres choses intéressantes, quelques pages consacrées aux résultats de ses recherches sur l'ontogénèse d'une Scolopendre javanaise, *Rhyzida immarginata.* Chez cette Chilopode le savant a réussi à constater la présence de *deux sortes de cœloblaste*, l'un larvaire et l'autre postlarvaire, et à prouver que les Chilopodes ne font pas exception à une règle quasi générale. Cependant, il faut avouer que les observations de l'éminent chercheur russe ne cadrent pas, sous plusieurs rapports, avec ses conceptions habituelles de la double origine du mésoderme. En effet, selon Iwanoff, l'ébauche larvaire chez l'embryon de *Rhyzida* n'était pas continue mais consiste en deux parties isolées : l'une antérieure qui donne naissance aux organes mésodermiques des sept premiers somites, et l'autre postérieure localisée dans la région anale de l'embryon.

En examinant mon matériel myriapodologique rapporté de l'Indochine j'y ai trouvé quelques pontes d'un Chilopode resté non déterminé et qui, de

ce fait, demeuraient longtemps négligées. En les examinant j'ai constaté que les embryons qu'elles contenaient, ressemblaient singulièrement aux stades embryonnaires décrits par Iwanoff et que Knorre a représentés en particulier sur sa figure 11 C. Cette figure donne une bonne idée de la phase la plus caractéristique de la métamérisation quasi aberrante de *Rhyzida* et sa ressemblance avec le stade correspondant de mon matériel était telle que j'ai décidé de l'étudier, pour vérifier les données d'Iwanoff, quoiqu'il fut peu probable, bien entendu, que j'ai affaire à la même espèce (cependant, Attems a trouvé *Rhyzida immarginata* en grande quantité dans mes récoltes). En étudiant mes embryons sur les quatre stades que j'avais à ma disposition j'aie pu confirmer dans les grandes lignes les résultats de mon prédécesseur. Ainsi, la bande germinative qui apparaît sur la face ventrale de l'œuf de ma Scolopendre (la formation du blastoderme sur sa face dorsale est très tardive) reste longtemps très courte; en s'allongeant elle s'avance en arrière (comme celle de *Rhyzida*) et reste longtemps non segmentée dans ses régions moyenne et postérieure nouvellement formées. Au contraire, dans sa partie antérieure elle se subdivise très tôt en une série de métamères-acron plus six segments céphaliques : antennaire, mandibulaire, deux segments maxillaires et un segment des maxillipèdes (contrairement à ce qu'on observe chez les embryons de *Scolopendra*, le segment préantennaire semble faire défaut). C'est dans cette région antérieure que commencent à se former (par prolifération au fond du sillon gastral) les feuillets germinatifs : l'endoderme et le mésoderme cœloblastique. Chaque feuillet prend naissance à partir d'une double ébauche. L'endoderme se forme premièrement dans la région antérieure de la bande germinative et, ensuite, quand cette bande atteint sa longueur normale, apparaît la deuxième ébauche endodermique localisée dans la région du proctodeum. Somme toute, la partie moyenne de la plaque germinative est privée, au début, d'éléments endodermiques. En ce qui concerne le cœloblaste, *nous y avons aussi deux ébauches*. En plus du mésoderme qui se forme en même temps que l'endoderme dans la région céphalique de l'embryon, apparaît plus tard l'ébauche du cœloblaste pur auquel l'endoderme ne se mêle pas. Cette deuxième ébauche mésodermique totalement indépendante de la précédente se forme (aussi par prolifération mais sans apparition du sillon gastral) sur toute l'étendue de la partie thoracique de la plaque germinative. Il va sans dire que l'*ébauche antérieure correspond au mésoderme larvaire d'Iwanoff et la postérieure au mésoderme postlarvaire*.

Il importe de noter que le mésoderme larvaire correspondant aux segments antérieurs du corps, reste longtemps passif. Il ne s'organise en formations cœlomiques normales qu'après l'apparition dans cette région des ébauches appendiculaires. Ce caractère confirme le bien-fondé de la

qualification de *mésoderme larvaire* appliquée au mésoderme en question. Au contraire, les processus organisateurs extérnes dans les parties moyenne et postérieure de la bande germinative sont entièrement sous la dépendance de la métamérisation du mésoderme postérieur, ce qui est caractéristique pour le mésoderme postlarvaire.

La principale différence entre mes Scolopendres et les *Rhyzida* étudiées par Iwanoff sont les suivantes : 1° Je n'ai pu trouver chez mes embryons possédant une longue bande germinative aucune trace de l'ébauche complémentaire du mésoderme larvaire séparée de l'ébauche normale antérieure. Dans la région anale je ne trouve que le mésoderme postlarvaire dont la formation est indépendante de la formation (l'ébauche postérieure de l'endoderme qui s'attache probablement au proctodeum); 2° Je n'ai pu distinguer sur mes préparations aucune trace d'ébauche génitale différenciée chez *Rhyzida*.

(*) Séance du 4 mars 1957.

(1) P. P. Iwanoff (par Knorre)., *J. Biol. gén.*, 5, n° 2 (en russe, avec le résumé anglais de Svietloff), 1944.

(2) C. Davydoff, *Bull. Biol. France-Belgique*, 77, 1er trim. 1943.

M. **Arnaud Denjoy** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie la collection, groupée en deux tomes (1), des diverses Notes, reproduites par la photographie, qui renferment mes communications admises par les Académies au cours d'un demi-siècle. La première date de 1907, la dernière de 1956.

Sur 166 Notes, 158 ont paru aux *Comptes rendus* de nos séances. Les autres ont été reçues soit à Amsterdam, soit aux Lincei.

Beaucoup de ces Notes, spécialement de celles qui ont figuré à nos Comptes rendus, ayant dû se plier à de rigoureuses exigences de concision, appelaient des Observations et Commentaires, qui ont été ajoutés dans l'Ouvrage. J'ai pensé que, nombre de ces textes laissant ouvertes d'intéressantes et importantes questions, certains chercheurs trouveraient leur commodité à disposer de cet ensemble d'études, groupées et ordonnées en Chapitres, d'après les connexions de leurs sujets.

(1) *Un demi-siècle* (1907-1956) *de Notes communiquées aux Académies* de Paris, d'Amsterdam, des Lincei, suivies par des *Observations et Commentaires*. I. — La variable complexe. II. — Le champ réel.

M. **René Souèges** fait hommage à l'Académie d'une Note intitulée : *Essai d'embryogénie comparée dans les limites des Hédysarées*, parue dans les *Annales des sciences naturelles*.

M. **Léon Moret** adresse en hommage à l'Académie une collection des *Travaux du Laboratoire de géologie de la Faculté des sciences de l'Université de Grenoble*.

M. **Gaston Giraud** adresse en hommage à l'Académie les *Annales du Laboratoire de Cardiologie et de* sa *Clinique Médicale*, 1956, qui contient une série de Mémoires auxquels il a collaboré.

DÉSIGNATIONS.

M. **Gaston Dupouy** est adjoint à la délégation précédemment formée pour représenter l'Académie à la cérémonie d'inauguration du Palais de l'**Université de Caen**, qui aura lieu le 1er juin.

CORRESPONDANCE.

MM. **Francesco Severi**, **André Cournand**, élus Associés étrangers, et **Bernard Peyer**, élu Correspondant pour la Section de Géologie, adressent leurs remercîments à l'Académie.

L'Académie est informée :

— de la constitution officielle de l'**Association internationale de Cybernétique**, qui a eu lieu le 6 janvier 1957, à Namur (Belgique) ;

— de la réunion du **Congrès international des Mathématiciens** qui se tiendra à Édimbourg (Écosse), du 14 au 21 août 1958.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Traité de physique théorique et de physique mathématique. VII. *Thermodynamique à l'usage de l'Enseignement supérieur et des Écoles d'ingénieurs*, par Jean Mercier ;

2° Lychnos-Bibliothek. Études et sources publiées par la Société suédoise d'histoire des sciences. 14. *Bengt Ferner, Resa i Europa*, 1758-1762, par Sten G. Lindberg ;

3° *A la gloire des Pionniers de génie, précurseurs d'un âge nouveau. L'œuvre prestigieuse de nos savants et techniciens d'aujourd'hui*, par Maurice Devriès ;

4° Université de Paris. *Les Conférences du Palais de la Découverte*, Série A, nos 224, 225 ; Série D, n° 44 ;

5° Institut des Parcs Nationaux du Congo belge. *Exploration du Parc National de l'Upemba. Mission G. F. De Witte en collaboration avec W. Adam, A. Janssen, L. Van Meel et R. Verheyen* (1946-1949). Fascicules 40 et 41 ;

6° id. *Exploration du Parc National Albert. Mission G. F. De Witte* (1933-1935). Fascicule 87;

7° Magyar Tudomanyos Akademia. *Acta zoologica Academiæ scientiarum hungaricæ*. Tomus I, Fasciculi 1-2, 3-4; Tomus II, Fasciculi 1-3, 4;

8° id. *Acta microbiologica Academiæ scientiarum hungaricæ,* Tomus I, Fasciculi 1-3, 4; Tomus II, Fasciculi 1-2, 3, 4; Tomus III, Fasciculi 1-2, 3-4;

9° id. *Acta botanica Academiæ scientiarum hungaricæ,* Tomus I, Fasciculi 1-2, 3-4 Tomus II, Fasciculi 1-2, 3-4.

ALGÈBRE. — *Sur les polynomes ayant un zéro de module supérieur à l'unité.*

Note de M. **Maurice Parodi**, transmise par M. Henri Villat.

Soit le polynome entier

$$f(z) = z^n + a_1 z^{n-1} + \ldots + a_{n-1} z + a_n \qquad (a_n \neq 0). \tag{1}$$

Nous avons montré [1] que si

$$|a_1| > 1 + \sigma, \tag{2}$$

avec

$$\sigma = \sum_{k=2}^{n} |a_k| > 1, \tag{3}$$

alors le polynome $f(z)$ possède $(n-1)$ zéros dans le cercle unité et un zéro de module supérieur à 1 situé dans la circonférence d'équation

$$|z + a_1| \leqq 1.$$

Nous nous proposons d'améliorer cette localisation sans recourir à l'hypothèse (3).

En considérant la matrice dont les valeurs caractéristiques sont égales aux zéros de $f(z)$, il apparaît, en s'appuyant sur des résultats dus à M. A. Brauer[2], que les zéros de $f(z)$ se situent dans le domaine fermé par la réunion de la circonférence d'équation

$$|z| \leqq 1$$

et l'ovale de Cassini

$$|z||z + a_1| \leqq \sigma.$$

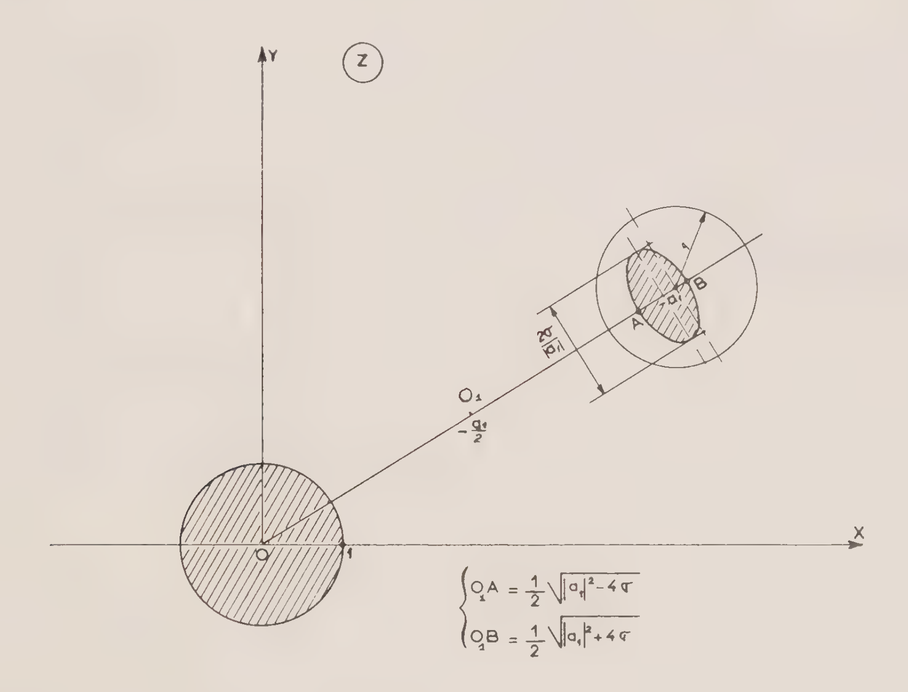
Des calculs simples montrent alors que si (2) est vérifiée :

a. L'ovale se décompose en deux courbes fermées disposées symétriquement par rapport à la médiatrice du segment $(0, -a_1)$, chacune de ces courbes étant symétrique par rapport à la direction $(0, -a_1)$.

b. L'une de ces courbes est toute entière intérieure au cercle unité, l'autre toute entière contenue dans le cercle d'équation

$$|z+a_1| \leq 1.$$

La figure jointe donne le domaine des zéros de $f(z)$ (région hachurée) et précise les quantités qui permettent de le situer.



Il apparaît ainsi que la localisation antérieurement donnée ne nécessite pas l'hypothèse $\sigma > 1$ et que la condition

$$|a_1| > 1+\sigma$$

implique que $f(z)$ possède $n-1$ zéros dans le cercle unité et un zéro dans le cercle d'équation

$$|z+a_1| < 1.$$

(¹) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 598.

(²) *Duke math. J.*, **14**, 1947, p. 21.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Phénomènes de perturbation singulière.*

Note (*) de Mlle **Denise Huet**, présentée par M. Jacques Hadamard.

A et B étant deux opérateurs elliptiques, on démontre sous de larges hypothèses, des résultats suggérés par M. Lions sur la convergence, lorsque $\varepsilon \to 0$; 1° de la solution d'un problème aux limites relatif à $\varepsilon A + B$, vers la solution d'un problème aux limites relatif à B ; 2° de la solution d'un problème aux limites du type mixte relatif à $\varepsilon A + B + (\partial/\partial t)$ [resp. $\varepsilon A + B + (\partial^2/\partial t^2)$ vers la solution d'un problème aux limites du type mixte relatif à $B + (\partial/\partial t$ [resp. $B + (\partial^2/\partial t^2)$].

Notations. — Soit Ω un ouvert de R^n ; $\mathcal{D}(\Omega)$ est l'espace des fonctions indéfiniment différentiables à support compact, muni de la topologie de Schwartz (1); $L^2(\Omega)$ est l'espace des classes de fonctions de carré sommable sur Ω, espace de Hilbert dont le produit scalaire sera noté $(u, v)_0$.

Soit un espace de Hilbert V, vérifiant $\mathcal{D}(\Omega) \subset V \subset L^2(\Omega)$ (2); on donne sur V une forme sesquilinéaire $a(u, v)$, que l'on décompose en partie hermitienne et antihermitienne

$$a(u, v) = a_1(u, v) + i a_2(u, v).$$

On appelle opérateur Λ attaché à $a(u, v)$ l'opérateur défini par

$$a(u, \varphi) = \langle \Lambda u, \overline{\varphi} \rangle, \qquad u \in V, \qquad \varphi \in \mathcal{D}(\Omega)$$

le crochet désignant la dualité entre $\mathcal{D}(\Omega)$ et son dual $\mathcal{D}'(\Omega)$, et espace N attaché à $a(u, v)$, l'espace des $u \in V$ vérifiant $\Lambda u \in L^2(\Omega)$ et

$$a(u, v) = (\Lambda u, v)_0 \qquad \text{pour tout } v \in V.$$

Si la forme $a(u, v)$ est elliptique c'est-à-dire s'il existe un nombre $\alpha > 0$ tel que

$$a_1(u, v) \geq u \| \alpha \|_V^2, \qquad \text{pour tout } u \in V,$$

l'opérateur Λ est un isomorphisme de N sur $L^2(\Omega)$. Ceci résout de nombreux problèmes aux limites elliptiques : [*voir* (3), chap. I et (4)].

Pour les problèmes du type mixte, nous introduisons en outre une variable réelle t et pour tout espace de Banach E, l'espace $\mathcal{D}'_+(t, E)$ des distributions en t, à valeurs dans E, à support limité à gauche. Si $a(u, v)$ est hermitienne [i. e. $a(u, v) = a_1(u, v)$] (resp. hermitienne ou non) et elliptique, l'opérateur $\Lambda + (\partial^2/\partial t^2)$ [resp. $\Lambda + (\partial/\partial t)$] est un isomorphisme de $\mathcal{D}'_+(t, N)$ sur $\mathcal{D}'_+(t, L^2(\Omega))$: *voir* (3), chap. II].

1. *Perturbation singulière d'opérateurs elliptiques.* — Nous nous donnons deux espaces de Hilbert V et W, avec (2)

$$\mathcal{D}(\Omega) \subset V \subset W \subset L^2(\Omega)$$

puis sur W (resp. V) une forme sesquilinéaire *elliptique* $b(u, v)$ [resp. $a(u, v)$]

à laquelle est attaché l'opérateur B (resp. A). Sur V la forme *elliptique*

$$((u, v)) = \varepsilon a(u, v) + b(u, v) \qquad (\varepsilon \text{ réel} > 0).$$

définit l'opérateur ([5])

$$\varepsilon A + B.$$

Soit N_B (resp. N) l'espace attaché à $b(u, v)$ dans W (resp. à $((u, v))$ dans V);

2. *Problèmes aux limites.* — f est une fonction donnée dans $L^2(\Omega)$.

Soit u_ε la solution de

$$\varepsilon A u_\varepsilon + B u_\varepsilon = f \qquad (u_\varepsilon \in N)$$

et u la solution de

$$Bu = f \qquad (u \in N_B).$$

On a

Théorème 1. — *$a(u, v)$ et $b(u, v)$ étant hermitiennes ou non, si* V *est dense dans* W, *alors $u_\varepsilon \to u$ dans* W *quand $\varepsilon \to 0$.*

Il est facile de voir que les u_ε forment un ensemble borné dans W, donc faiblement relativement compact ; de toute suite on peut donc extraire une sous-suite convergeant dans W faible vers w, avec $b(w, v) = (f, v)_0$ pour tout $v \in V$, donc pour tout $v \in W$, en vertu de la densité de V dans W. Par suite $w = u$, et $u_\varepsilon \to u$, dans W faible quand $\varepsilon \to 0$. La convergence dans W fort s'en déduit par une majoration simple de $\operatorname{Re} b(u_\varepsilon - u, u_\varepsilon - u)$.

Exemple. — On prend $V = \mathcal{D}^2_{L^2}(\Omega)$, $W = \mathcal{D}^1_{L^2}(\Omega)$ [pour la définition de ces espaces, *voir* ([3]) p. 59], $a(u, v) = (\Delta u, \Delta v)_0$ (Δ est le laplacien) et

$$b(u, v) = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial u}{\partial x_i}, \frac{\partial v}{\partial x_i} \right)_0.$$

Alors, $A = \Delta^2$, $B = -\Delta$, et le théorème 1 signifie en langage ordinaire : u_ε *solution du problème de Dirichlet relatif à l'équation $\varepsilon \Delta^2 u_\varepsilon - \Delta u_\varepsilon = f$ converge vers la solution u du problème de Dirichlet relatif à l'équation $-\Delta u = f$, quand $\varepsilon \to 0$.*

Remarque. — W étant donné, la condition V dense dans W, laisse généralement le choix entre plusieurs espaces V.

3. *Problèmes aux limites du type mixte.* — Soit T une distribution donnée dans $\mathcal{D}'_+(t, L^2(\Omega))$. Soit u_ε la solution de

$$\varepsilon A u_\varepsilon + B u_\varepsilon + \frac{\partial u_\varepsilon}{\partial t} = T, \qquad u_\varepsilon \in \mathcal{D}'_+(t, N)$$

et u la solution de

$$Bu + \frac{\partial u}{\partial t} = T, \qquad u \in \mathcal{D}'_+(t, N_B).$$

On obtient

Théorème 2. — *$a(u, v)$ et $b(u, v)$ étant hermitiennes ou non, si* V *est dense dans* W, *$u_\varepsilon \to u$ dans $\mathcal{D}'_+(t, W)$ quand $\varepsilon \to 0$.*

On a un résultat analogue pour les problèmes du deuxième ordre en t, en supposant que $a(u, v)$ et $b(u, v)$ sont *hermitiennes*; si u_ε et u sont alors les solutions respectives de

$$\varepsilon A u_\varepsilon + B u_\varepsilon + \frac{\partial^2 u_\varepsilon}{\partial t^2} = T, \qquad u_\varepsilon \in \mathcal{D}'_+(t, N)$$

et

$$B u + \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = T, \qquad u \in \mathcal{D}'_+(t, N_B)$$

on a

Théorème 3. — *$u_\varepsilon \to u$ dans $\mathcal{D}'_+(t, W)$ quand $\varepsilon \to 0$.*

Pour démontrer les théorèmes 2 et 3, on se ramène d'abord au cas où T admet une transformée de Laplace en t, puis dans ce dernier cas, à une utilisation convenable du théorème 1, à l'aide de la transformation de Laplace ([6]).

4. *Généralisation.* — Les théorèmes obtenus se généralisent, après adaptation convenable des notations, au cas d'un espace fibré E, indéfiniment différentiable de base X, variété indéfiniment différentiable réelle de dimension réelle n, dénombrable à l'infini, orientée, et de fibre type C^p (espace à p dimensions complexes) et en particulier au cas d'espaces de Riemann, et pour des systèmes différentiels. Voir ([7]).

(*) Séance du 4 mars 1957.

([1]) *Théorie des distributions*, 1 et 2 (Hermann).

([2]) L'injection de chacun de ces espaces dans le suivant est continue.

([3]) Lions, *Acta Math.*, 94, 1955.

([4]) Lions, *Ann. Math.*, 64, 1956.

([5]) Dans le cas où A et B sont des opérateurs différentiels, l'ordre de A est supérieur à l'ordre de B, d'où le nom de perturbation singulière. Voir Morgenstern, *J. of rat. mech. and anal.*, 1956; Moser, *Comm. pure and applied Math.*, 8, 1955.

([6]) Schwartz, *Transformation de Laplace des distributions*, Lund, tome supplémentaire, 1952.

([7]) Lions-Schwartz, *Acta Math.*, 94.

(*Mlle D. Huet, 4, rue Bausset, Paris, 15e.*)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Un cycle simple dans la théorie des familles normales.* Note (*) de M. **King-Lai Hiong**, présentée par M. Paul Montel.

1. Dans un Mémoire antérieur ([1]), nous avons défini ce que nous appelons *valeur exceptionnelle* B pour une fonction méromorphe et *valeur également exceptionnelle* B pour une famille de telles fonctions. Le critère dont il s'agit ici s'énonce ainsi :

I. *Toute famille de fonctions $f(z)$ holomorphes dans le cercle unité ne s'annulant pas et admettant* 1 *comme valeur également exceptionnelle* B *est normale dans le cercle unité, pourvu que l'on ait $f(0) = c_0 \neq 1$.*

Un énoncé semblable peut se déduire d'un théorème que contient notre Mémoire cité, mais il est soumis à certaines restrictions. Nous démontrons ici le critère I ainsi que les théorèmes du cycle qui lui correspond par un procédé différent de celui utilisé précédemment et nous parvenons à éliminer la quantité $\log|1/(c_0-1)|$ ou même $\log|(1/c_0|)$.

2. *Théorème de limitation.* — On a l'énoncé suivant dont nous allons, en premier lieu, donner succinctement la démonstration.

II. *Soit* $f(z)$, *une fonction holomorphe dans le cercle unité et l'on suppose que* $f(0)\neq 1$. *Si elle ne s'annule pas et admet* 1 *comme valeur exceptionnelle* B, *alors,* λ *étant un nombre suffisamment grand, on a pour* $0<r<1$ *l'inégalité*

$$(1)\qquad \log M(r,f)<\frac{1}{(1-r)^3}\left[H\left(\overset{+}{\log}|c_0|+\overset{+}{\log}\left|\frac{1}{c_0}\right|+\log\frac{1}{r}\right)+K\log\frac{2}{1-r}\right]$$

où H *et* K *sont deux constantes numériques ne dépendant que de* λ.

Partons de l'inégalité

$$(2)\quad m(r,f)<N(r,1)+m\left(r,\frac{f}{f'}\right)+m\left(r,\frac{f'}{f}\right)+m\left(r,\frac{f'}{f-1}\right)+\log|f(0)-1|+7\log 2$$

que nous déduisons, à l'aide de la formule de Jensen, de celles établies par M. R. Nevanlinna [2]. Supposons que $1/2<r<1$ et prenons $r'=r+(1-r)/2$. Pour limiter le second membre de (2), commençons par nous occuper de $m(r,f/f')$.

Si $|f'(z)|<1$ pour tout z tel que $|z|<r'$, on trouve aisément

$$(3)\qquad \log M(r,f)<\overset{+}{\log}|f(0)|+\log 2.$$

Dans le cas contraire, il existe à l'intérieur du cercle $|z|=r'$ au moins un point z_1 tel que $|f'(z_1)|\geq 1$. Posons encore $R=r'+(1-r')/2$; d'après une inégalité que donne la formule de Poisson-Jensen [3], on a, en posant $|z_1|=r_1$

$$(4)\qquad m\left(R,\frac{f}{f'}\right)<\left(\frac{R+r_1}{R-r_1}\right)^2 m\left(R,\frac{f'}{f}\right)+\frac{R+r_1}{R-r_1}\log\left|\frac{f(z_1)}{f'(z_1)}\right|.$$

Si $|f'(0)|\geq 1$, nous prenons l'origine pour le point z_1 et le dernier facteur de (4) est inférieur à $\log|f(0)|$. Sinon, nous choisissons comme z_1, parmi les points z tels que $|f'(z)|\geq 1$, le plus proche de l'origine. En intégrant $f'(z)$ de 0 à z_1, on trouve

$$|f(z_1)|<|f(0)|+1.$$

Alors, de l'inégalité (4), on déduit la suivante :

$$(5)\qquad m\left(R,\frac{f}{f'}\right)<\frac{1}{(R-r)^2}m\left(R,\frac{f'}{f}\right)+\frac{1}{R-r}(\overset{+}{\log}|f(0)|+\log 2).$$

Portons cette borne dans (2) où l'on remplace r par R, et majorons le second membre. Pour le premier terme, il est facile de voir qu'en prenant un nombre λ suffisamment grand on a

$$(6)\qquad N(r,1)<\lambda\log\frac{1}{1-r},\quad \text{pour}\quad 0<r<1.$$

Ensuite, pour limiter $m(\mathrm{R}, f'/f)$, on peut appliquer le lemme de M. R. Nevanlinna. Mais à $m(\mathrm{R}, f'/f-1)$, nous appliquons ce lemme avec l'inégalité améliorée par G. Valiron ([4]). En procédant ainsi et en observant que

$$\log|f(0)-1|+4\overset{+}{\log}\,\overset{+}{\log}\left|\frac{1}{f(0)-1}\right|<\overset{+}{\log}|f(0)-1|+4,$$

on obtient une inégalité que l'on peut mettre sous la forme

$$m(\mathrm{R}, f)<\frac{1}{(\rho-r)^2}\left[\alpha\left(\overset{+}{\log}|c_0|+\overset{+}{\log}\left|\frac{1}{c_0}\right|+\log\frac{1}{\mathrm{R}}\right)+\beta\log\frac{1}{\rho-\mathrm{R}}+\gamma\overset{+}{\log}\, m(\rho, f)\right].$$

Maintenant, l'application d'un lemme que nous avons établi antérieurement ([5]), permet d'éliminer ρ de cette inégalité et de donner la suivante :

$$m(\mathrm{R}, f)<\frac{1}{(1-\mathrm{R})^2}\left[\mathrm{H}_1\left(\overset{+}{\log}|c_0|+\overset{+}{\log}\left|\frac{1}{c_0}\right|+\log\frac{1}{\mathrm{R}}\right)+\mathrm{K}_1\log\frac{2}{1-\mathrm{R}}\right],$$

où H_1 et K_1 sont deux constantes numériques ne dépendant que de λ. Comme $m(r, f)<m(\mathrm{R}, f)$ et $1-\mathrm{R}=(1/4)(1-r)$, on obtient *a fortiori*

$$(7)\qquad m(r, f)<\frac{1}{(1-r)^2}\left[\mathrm{H}'\left(\overset{+}{\log}|c_0|+\overset{+}{\log}\left|\frac{1}{c_0}\right|+\log\frac{1}{r}\right)+\mathrm{K}'\log\frac{2}{1-r}\right]$$

et la démonstration se poursuit aisément.

3. *Démonstration du critère.* — Remarquons d'abord que, en vertu de la seconde définition du n° 1, on peut choisir λ assez grand pour que l'inégalité (6) soit valable quelle que soit la fonction de la famille considérée (f). Désignons par (C_r) le cercle $|z|\leq r$; et donnons-nous une suite quelconque $f_n(z)$ de (f). Si les $f_n(0)$ ont une limite $\gamma\neq 0, \infty$, on en extrait une suite $f_{n'}(0)$ convergeant vers γ; en s'appuyant sur (6), on peut démontrer que la suite $f_{n'}(z)$ est normale dans le cercle (C_r) privé du voisinage de 0, domaine que nous désignons par (D); elle engendre donc une suite partielle uniformément convergente dans (D). Dans les autres cas, on raisonne comme on l'a fait pour le théorème II dans le Mémoire [a]. Et la démonstration se complète sans difficulté.

4. *Théorème d'extension.* — Il s'énonce comme suit :

III. *Soit une fonction holomorphe dans le cercle* $|z|<\mathrm{R}$, *qui a pour développement autour de l'origine*

$$(8)\qquad \mathrm{F}(\mathrm{Z})=\mathrm{C}_0+\mathrm{C}_1\mathrm{Z}+\mathrm{C}_2\mathrm{Z}^2+\ldots\qquad(\mathrm{C}_0, \mathrm{C}_1\neq 0),\qquad(\mathrm{C}_0\neq 1).$$

Si elle ne s'annule pas et si elle admet 1 *comme valeur exceptionnelle* B, *alors*, λ *étant un nombre assez grand, on a l'inégalité*

$$(9)\qquad |\mathrm{C}_1|\,\mathrm{R}<e^{\mathrm{H}\,\Omega(\mathrm{C}_0,\mathrm{C}_1)}\qquad \textit{avec}\quad \Omega(\mathrm{C}_0, \mathrm{C}_1)=\log|\mathrm{C}_0|+\log\left|\frac{1}{\mathrm{C}_1}\right|,$$

H *et* K *étant des constantes numériques qui ne dépendent que de* λ.

Pour le démontrer, nous suivons le procédé utilisé dans le Mémoire [a]. Mais, comme limitation de $m(r, f)$; nous cherchons une expression dans

laquelle la valeur $f(0)$ n'intervient que sous la forme $\overset{+}{\log}|f(0)|$, seulement $f'(0)$ peut figurer. Pour cela, nous prenons comme point de départ l'inégalité ([6])

$$m(r, f) < N(r, 1) + m\left(r, \frac{f'}{f-1}\right) + m\left(r, \frac{f'}{f}\right) + \log|f(0)| + \log\left|\frac{f(0)-1}{f'(0)}\right| + \log 2$$

et nous trouvons

$$(10) \qquad m(r,f) < H\left(\overset{+}{\log}|f(0)| + \overset{+}{\log}\left|\frac{1}{f'(0)}\right| + \log\frac{1}{r}\right) + K\log\frac{2}{1-r}.$$

5. *Un autre critère.* — Le procédé utilisé ici pour le critère I permet encore avec certaines modifications d'établir le suivant :

IV. — *Toute famille de fonctions $f(z)$ holomorphes dans le cercle unité, ne s'annulant pas et admettant* 1 *comme valeur également déficiente* ([7]) *est normale dans le cercle unité, pourvu que l'on ait* $f(0) \neq 1$.

On peut démontrer aussi tous les théorèmes appartenant au cycle qui le concerne.

Remarque. — Certains de nos résultats antérieurs peuvent être améliorés en procédant comme nous le faisons ici.

(*) Séance du 4 mars 1957.

([1]) K. L. Hiong, *Ann. Ec. Norm. Sup.*, (3), **72**, fasc. 2, Nous désignerons par [a] ce Mémoire.

([2]) R. Nevanlinna, *Le théorème de Picard-Borel*, Paris, 1929, p. 65.

([3]) *Voir* R. Nevanlinna, *loc. cit.* ou notre Mémoire cité [a].

([4]) *Mém. Sc. math.*, fasc. **89**, 1938, p. 8.

([5]) *J. Math., pures et appl.*, fasc. **4**, 1955, p. 309.

([6]) K. L. Hiong, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch*, Amsterdam., série A, **59**, 1956.

([7]) Pour définition, *voir* le Mémoire cité ([5]).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les chemins asymptotiques des fonctions méromorphes.* Note (*) de M. **Peter Seibert**, présentée par Paul Montel.

Étude des chemins asymptotiques auxquels correspond comme valeur asymptotique un nombre complexe fixe. Existence d'une fonction méromorphe pour laquelle les classes de chemins asymptotiques constituent un espace d'une structure donnée.

1. Soit $w = f(z)$ une fonction méromorphe dans le domaine $|z| < R \leq \infty$. On appelle *chemin asymptotique avec la valeur asymptotique a* de la fonction f une courbe L qui peut être représentée sous la forme $z = \varphi(t)$ $(0 \leq t < 1)$, où $\varphi(t)$ est une fonction continue complexe satisfaisant aux conditions $\varphi(0) = 0$, $|\varphi(t)| < R$ pour tout t,

$$\lim_{t\to 1}|\varphi(t)| = R, \qquad \lim_{t\to 1}[f(\varphi(t)), a] = 0 \quad ([1]).$$

Dans le domaine $|z| < R$, nous introduisons une métrique [2] (dépendant de la fonction f) de la manière suivante : Soient z_1, z_2 deux points du domaine $|z| < R$, et soit Γ l'ensemble de tous les arcs de Jordan joignant z_1 et z_2. Nous définissons alors la distance $\rho(z_1, z_2)$ entre ces deux points par

$$\rho(z_1, z_2) = \max(\rho_1(z_1, z_2), \rho_2(z_1, z_2)),$$

où

$$\rho_j(z_1, z_2) = \inf_{C\in\Gamma} \sup_{z\in C} [f(z), f(z_j)] \qquad (j = 1, 2).$$

Soit **P** l'ensemble des points du cercle $|z| < R$ muni de cette métrique. Nous complétons cet espace à l'aide de toutes ses suites fondamentales divergentes. L'espace complet ainsi obtenu sera désigné par $\mathbf{P}^*$, et sa frontière $\mathbf{P}^* - \mathbf{P}$ par **Z**.

Nous faisons correspondre à chaque chemin asymptotique $L = \{z = \varphi(t)\}_{0\leq t<1}$ l'élément de **Z** engendré par les suites $\varphi(t_n)(t_n \to 1)$. L'ensemble de tous les chemins asymptotiques correspondant à un élément fixe de **Z** sera appelé une *classe de chemins asymptotiques*. Alors **Z** peut être considéré comme l'ensemble de toutes ces classes (muni d'une métrique). Désignons par $\mathbf{Z}_a$ l'ensemble des éléments de **Z** dont les représentants ont comme valeur asymptotique le nombre a. A $\mathbf{Z}_a$ correspond d'une manière biunivoque l'ensemble des points critiques transcendants de la fonction inverse de f situés « au-dessus » du point a du plan complexe.

2. Pour caractériser les ensembles **Z** et $\mathbf{Z}_a$ d'une façon plus précise, nous introduisons dans **Z** un ordre cyclique, c'est-à-dire que nous faisons correspondre à toute paire ξ, ζ d'éléments (distincts) de **Z** deux sous-ensembles de **Z**, désignés par (ξ, ζ) et (ζ, ξ), tels que les conditions suivantes soient vérifiées :

(a) $$\mathbf{Z} = (\xi, \zeta) \cup (\zeta, \xi) \cup \{\xi\} \cup \{\zeta\};$$

(b) $$\eta \in (\xi, \zeta) \text{ implique } \xi \in (\zeta, \eta) \text{ et } \zeta \in (\eta, \xi);$$

(c) $$\omega \in (\xi, \zeta) \cap (\eta, \xi) \text{ implique } \omega \in (\eta, \zeta)$$

(ξ, ζ, η, ω sont des éléments distincts arbitraires de **Z**). Soient ξ_1, ξ_2, ξ_3 trois éléments (distincts) de **Z**, $L_j = \{z = \varphi_j(t)\}_{0\leq t<1} (j = 1, 2, 3)$ des représentants des ξ_j, et soit r un nombre entre 0 et R. Alors il existe trois nombres $t_j^{(r)} (j = 1, 2, 3)$ tels qu'on ait $|\varphi_j(t_j^{(r)})| = r$ et $|\varphi_j(t)| > r$ pour tout $t > t_j^{(r)}$. Nous supposons le nombre r choisi assez grand pour que

(1) $$\text{les courbes } \{\varphi_j(t)\}_{t_j^{(r)}\leq t<1} (j = 1, 2, 3) \text{ soient disjointes.}$$

Nous écrivons $\varphi(t_j^{(r)}) = re^{i\theta_j} (0 \leq \theta_j < 2\pi)$. Si les relations $\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$ sont vérifiées, nous posons comme définition $\xi_2 \in (\xi_1, \xi_3)$. Cette relation ne dépend ni du nombre r, ni des représentants L_j, pourvu que la condition (1) soit

vérifiée. Un ordre cyclique est ainsi défini dans l'espace $\mathbf{Z}$ (et en particulier dans chaque sous-espace $\mathbf{Z}_a$).

3. Les espaces métriques $\mathbf{Z}_a$ sont complets, totalement discontinus et séparables (c'est-à-dire qu'il existe un sous-ensemble partout dense et dénombrable). Nous considérons maintenant le cas où $\mathbf{Z}_a$ satisfait de plus à la condition suivante :

Condition A. — Pour toute paire ξ, η d'éléments de $\mathbf{Z}_a$, il existe deux nombres positifs $\rho^\star(\xi, \eta)$ et $\rho^\star(\eta, \xi)$ tels que l'on ait

$$\rho(\xi, \eta) = \min(\rho^\star(\xi, \eta), \rho^\star(\eta, \xi))$$

et

$$\rho^\star(\xi, \eta) = \max(\rho^\star\xi, \zeta), \rho^\star(\zeta, \eta)) \qquad \text{pour tout } \zeta \in (\xi, \eta).$$

Théorème 1. — *Soit $\mathbf{Z}_a$ un espace métrique complet et séparable, muni d'un ordre cyclique et satisfaisant à la condition* A. *Il existe alors, dans le cercle unité, une fonction méromorphe dont l'espace des classes de chemins asymptotiques avec la valeur asymptotique a est isomorphe à $\mathbf{Z}_a$ par rapport à la topologie et à l'ordre cyclique.*

Théorème 2. — *Sous les hypothèses du théorème* 1, *il existe une fonction méromorphe dans le plan fini, dont les classes de chemins asymptotiques jouissent des mêmes propriétés.*

Remarque. — Dans les théorèmes 1 et 2, on peut d'ailleurs exiger que la fonction f n'ait pas d'autres valeurs asymptotiques que a.

4. *Exemples.* — α. Prenons comme espace $\mathbf{Z}_a$ un sous-ensemble M fermé et totalement discontinu d'une circonférence K. Nous introduisons dans M l'ordre cyclique induit par celui de K et définissons la valeur $\rho^\star(\xi, \eta)$ $(\xi, \eta \in M)$, dans la condition A, par le maximum des longueurs des composantes de K-M contenues dans l'arc (ξ, η) du cercle K. Les hypothèses de nos théorèmes sont alors vérifiées. La topologie définie par la métrique dans M est en outre la même que celle induite par la topologie ordinaire de K.

β. Dans le cas de la fonction modulaire, l'espace $\mathbf{Z}_a (a = 0, 1, \infty)$ vérifie également la condition A. C'est un espace discret, dont l'ordre cyclique est le même que celui de l'ensemble de tous les points d'argument rationnel sur une circonférence [3].

(*) Séance du 4 mars 1957.

(1) Par $[w_1, w_2]$ nous désignons la distance sphérique entre les points w_1 et w_2.

(2) La métrique introduite ici définit la même topologie que celle introduite par M. S. Mazurkiewicz dans sa Note (*Fund. Math.*, 17, 1931, p. 26-29).

(3) Une fonction méromorphe dans le plan fini, pour laquelle les espaces $\mathbf{Z}_a$ sont les mêmes que ceux de la fonction modulaire, a été construite par M. E. Ullrich (*Comm. Math., Helv.*, 7, 1934, p. 63-65).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur le produit de composition des mesures singulières.* Note de M. **Albert Tortrat**, transmise par M. Georges Darmois.

Nous donnons des critères permettant d'affirmer la singularité ou l'absolue continuité de certaines classes de mesures. Nous en déduisons des exemples de mesures singulières dont le produit de composition est également singulier.

1. Étude d'une mesure continue sur le segment $[0, 1]$. Il s'agit d'une mesure ≥ 0, dont la donnée équivaut à celle d'une variable aléatoire réelle X, à valeurs sur ce segment.

Toute mesure continue, sur le segment unité OA, peut être définie par ses valeurs sur les segments obtenus par une suite de divisions binaires : au premier stade, on partage OA en deux segments de longueurs β_1 et $1-\beta_1$, dits segments S_1, d'ordre 1 ; au deuxième stade, on opère sur chaque S_1, comme sur OA, avec un même nombre β_2, et ainsi de suite. Le partage est supposé bien défini pour chaque S_i, peu importe, pour l'instant, comment. Seule nous intéresse la suite des β_i, et l'hypothèse $0 < \underline{\lim}\,\beta_i = \beta$, $B = \overline{\lim}\,\beta_i < 1$; cette hypothèse nous assure que la connaissance de la valeur de la fonction de répartition $F(x)$ de X aux extrémités des segments $S_i (i = 1, 2, \ldots, n, \ldots)$ définit parfaitement cette fonction, donc X. Donnons-nous x compris entre 0 et 1, d'image M sur OA, et considérons la suite des segments S_i, emboîtés, d'ordre $1, 2, \ldots, n, \ldots$ dont l'intersection est M ; le nombre moyen de ces S_i, d'ordre $\leq n$, et de longueur relative β_i, est, presque partout sur OA, asymptotiquement compris entre β et B lorsque $n \to \infty$.

Plus généralement, nous pouvons opérer sur chaque segment d'ordre i, un partage en un nombre fini de segments d'ordre $i+1$, et de deux catégories : ceux de la première catégorie ayant une longueur totale (relative) égale à β_{i+1}. Par exemple, dans un partage ternaire le S_{i+1} de première catégorie sur S_i sera le segment central, x sera défini par un développement ternaire $x = \alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_i \ldots$, et presque partout le nombre moyen asymptotique de α_i égaux à 1 est compris entre β et B.

Théorème 1. — *Définissons $F(x)$, de proche en proche, par le processus suivant : soit un S_i ; sur tous les S_{i+1} de première catégorie qu'il contient, on répartit (avec une égale densité) la proportion $\beta_i(1+\eta_i) = p_i$ de la mesure affectée à S_i, η_i étant > 0. On ne précise pas la répartition de la mesure restante (de S_i) entre les S_{i+1} de deuxième catégorie.*

Alors, si l'on a

$$(1) \qquad \overline{\lim}\,\frac{1}{n}\sum_{1}^{n}\beta_i < \overline{\lim}\,\frac{1}{n}\sum_{1}^{n}p_i,$$

la variable X (ou la mesure correspondante) possède une composante singulière.

La démonstration se ramène finalement à la loi faible des grands nombres.

Corollaire. — *Si, de plus, le processus de partage des* S_i, *et celui de répartition de la mesure de chacun de ces* S_i *sur les* S_{i+1} *qu'il contient, est le même pour tous les segments de même ordre, alors* X *est singulière, car sinon les deux composantes, absolument continue et singulière, auraient des fonctions de répartition proportionnelles, ce qui serait absurde.*

Lorsque $\eta_i \to 0$ avec $1/n$, on a égalité dans (1). A cette hypothèse répond en partie le théorème suivant.

Théorème 2. — *Ajoutons aux hypothèses du théorème* 1, *que, sur les* S_{i+1} *de deuxième catégorie, contenus dans un même* S_i, *on répartit aussi, avec une égale densité, la mesure (relative)* $1 - p_{i+1}$ *alors, pour que* X *soit absolument continue :*

il est nécessaire que $\sum_1^n (p_i - \beta_i)$ *soit au plus de l'ordre de* $\sqrt{n}$ *lorsque* $n \to \infty$ *(cela est une conséquence du théorème limite central);*

il est suffisant que les suites p_i *et* β_i *soient monotones, convergent vers le même nombre* β, *et que les deux sommes* $\sum_1^n (p_i - \beta)$ *et* $\sum_1^n (\beta_i - \beta)$ *soient au plus de l'ordre de* $\sqrt{n}$.

Théorème 3. — *Gardons les hypothèses du théorème* 2. *Appelons* λ_i *le rapport des deux densités (globales) qui sont celles des segments de première et de deuxième catégorie (d'ordre* i*) d'un* S_{i-1} :

$$\lambda_i = \frac{(1+\eta_i)(1-\beta_i)}{1-\beta_i(1+\eta_i)}$$

et soit

$$\Lambda = \overline{\lim}\,\lambda_i, \qquad \lambda = \underline{\lim}\,\lambda_i.$$

Si (2) *est vérifiée,* X *est singulière :*

$$\mathrm{B}\,\mathrm{Log}\,\Lambda < \mathrm{Log}[1 + \beta(\lambda - 1)]. \tag{2}$$

Cette relation est toujours satisfaite si les suites β_i *et* λ_i *sont convergentes, la seconde convergeant vers* $\lambda > 1$; *c'est une conséquence de la convexité de la fonction logarithmique. On note que* (1) *est satisfaite si* $\underline{\lim}\,\eta_i > 0$, *et même, lorsque la suite* β_i *converge, si* $\overline{\lim}\, 1/n \sum_1^n \eta_i > 0$; *tandis que* (2) *impose une valeur minima* > 0 *à* $\beta(\lambda - 1)$, *une fois fixées* Λ *et* β, *donc impose une valeur minima* > 0 *à* $\underline{\lim}\,\eta_i$. *La condition* (1) *est bien plus large que la condition* (2).

2. *Produits de composition.* — Soient X et Y deux variables aléatoires réelles indépendantes, Z leur somme, Z n'a de composante purement discontinue que s'il en est ainsi de X et Y; Z est absolument continue dès que X ou Y l'est. Reste donc à examiner le cas où X et Y sont toutes deux continues mais sans composante absolument continue, ou sont toutes deux singulières.

Considérons deux variables X et Y prenant leurs valeurs sur le segment $[0, 1]$. Elles définissent une mesure produit, ou mesure superficielle sur le carré unité, dont la projection sur la diagonale donne la loi de $z/\sqrt{2}$. C'est cette étude géométrique qui conduit aux critères étudiés ci-dessus.

Soit $X = Y = X_0$, X_0 étant définie par la mesure singulière classique de Cantor, qui correspond aux conditions du corollaire du théorème 1, avec $\beta_i = 2/3$, $p_i = 1$, auxquelles il faut ajouter la symétrie du processus, sur chaque S_i (par rapport à son milieu).

On obtient $X_0 + X_0 = 2Z_0$, Z_0 étant la variable singulière définie par $\beta_i = 1/3$, $p_i = 1/2$ (avec la même symétrie).

La somme $Z_0 + Z_0$ est également singulière. Plus généralement, définissons Z par des partages successifs en trois parties égales, des répartitions symétriques sur chaque S_i, et par la suite η_i. De même Z', avec une suite η'_i. La variable $Z + Z'$ peut encore s'étudier. $T/2$ est définie par un processus plus compliqué : les partages en trois parties égales demeurent, mais les répartitions successives, sur chaque S_i, dépendent d'un processus en chaîne (chaîne simple discrète de Markhoff, non homogène), ou, si l'on veut d'un processus d'itération qui présente à chaque stade trois modalités différentes.

Sous certaines conditions d'inégalité, qui se réduisent, si les suites η_i et η'_i convergent vers η et η' respectivement, à $\eta\eta' > 0$, on conclut encore que T est singulière. Le problème demeure de trouver un exemple où, X et Y étant singulières, $X = Y$ est absolument continue; il ne semble pas facile de l'obtenir à partir des classes de mesures dont il vient d'être question.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Une méthode d'investigation des corrélations doubles pour la turbulence homogène en présence de vitesses moyennes*. Note (*) de M. **Antoine Craya**, transmise par M. Henri Villat.

En vue de l'étude de l'anisotropie de la turbulence homogène associée à un champ de vitesses moyennes, l'équation du tenseur spectral Φ_{ij} est écrite dans des axes privilégiés; dans le cas d'une déformation pure plane les composantes Φ_{ij} peuvent s'expliciter par des quadratures.

Nous considérons un champ de vitesses moyennes où les $\lambda_{ik} = \partial\bar{u}_i/\partial x_k$ sont des constantes; une des questions importantes concernant la turbulence homogène et stationnaire associée à un tel champ, est celle de l'anisotropie aux différentes échelles imposées par la déformation moyenne. Nous indiquons une méthode d'attaque possible de ce problème plutôt laborieuse, mais qui à défaut de racourci plus élémentaire doit contribuer à l'éclairer.

Nous avons donné dans une Note précédente [1] les équations que vérifient les tenseurs spectraux; seule la première d'entre elles concernant deux points

et s'écrivant en abrégé

$$\Psi_{ij} = \Omega_{ij} - 2\nu k^2 \Phi_{ij} \tag{1}$$

nous intéressera provisoirement ici. Supposant d'abord Ω_{ij} connu, nous nous proposons d'en déduire effectivement Φ_{ij}. Les deux difficultés sont la multiplicité des composantes à calculer et la présence de dérivées partielles.

Nous réduisons la première difficulté en associant à chaque point M de l'espace des $\vec{k}$ un trièdre trirectangle dont l'axe Mk'_3 prolonge OM; nous choisissons pour Mk'_1 la tangente au grand cercle du plan méridien passant par Ok_3 et pour Mk'_2 la tangente au parallèle d'axe Ok_3; désignant par k, φ, θ, les coordonnées polaires de M, on prendra Mk'_1 et Mk'_2 respectivement dans le sens des θ et φ croissants. Dans ces axes l'incompressibilité réduit à 4 le nombre des composantes non nulles de tous les tenseurs intervenant dans (1), savoir pour Φ_{ij} :

$$\Phi'_{11} = N_1, \qquad \Phi'_{22} = N_2, \qquad \Phi'_{12} = S, \qquad \Phi'_{21} = S^*$$

où N_1 et N_2 sont réels et en vertu du théorème de Cramér non négatifs. Tout revient alors à expliciter les composantes de Ψ_{ij} dans les nouveaux axes en faisant attention pour le calcul des dérivées partielles qui y figurent à ce que N_1, N_2 et S sont définis dans des axes mobiles. Nous en donnons ci-dessous le résultat valable pour le cas général.

En posant $\omega_{ij} = \cos(Mk'_i, Ok_j)$ dont les valeurs s'expriment simplement à partir de φ et θ c'est-à-dire des $\alpha_i = k_i/k$ et appelant

$$m = (\lambda_{p1} \sin\varphi - \lambda_{p2} \cos\varphi)\, \omega_{3p} \frac{\cos\theta}{\sin\theta},$$

on obtient

$$\Psi'_{11} = 2\lambda_{pq}\omega_{1p}\omega_{1q}N_1 - \lambda_{pq}\omega_{3p}k\frac{\partial N_1}{\partial k_q} + (\lambda_{pq}\omega_{1p}\omega_{2q} - m)(S + S^*),$$

$$\Psi'_{22} = 2\lambda_{pq}\omega_{2p}\omega_{2q}N_2 - \lambda_{pq}\omega_{3p}k\frac{\partial N_2}{\partial k_q} + (\lambda_{pq}\omega_{2p}\omega_{1q} + m)(S + S^*),$$

$$\Psi'_{12} = \lambda_{pq}(\omega_{1p}\omega_{1q} + \omega_{2p}\omega_{2q})S - \lambda_{pq}\omega_{3p}k\frac{\partial S}{\partial k_q} + \lambda_{pq}\omega_{2p}\omega_{1q}N_1 + \lambda_{pq}\omega_{1p}\omega_{2q}N_2 + m(N_1 - N_2).$$

La deuxième complication mentionnée concerne la solution du système d'équations aux dérivées partielles en cause. On peut d'abord noter dans l'expression de départ de Ψ_{ij} que les directions caractéristiques sont simplement $\lambda_{li}k_l$. Toutefois le système demeure peu maniable même dans le cas le plus simple (en apparence) où λ_{12} est seul non nul. Il apparaît à la réflexion plus avantageux de ne pas mélanger déformation pure et rotation et d'étudier d'abord l'écoulement plan $\lambda_{11} = -\lambda_{22} = a$. On a dans ce cas la circonstance favorable que les coefficients de $S + S^*$ dans Ψ'_{22} et de N_1 dans Ψ'_{12} s'annulent. Par ailleurs les directions caractéristiques coïncident avec les lignes de courant $k_1 k_2 =$ const. et l'on aura avantage à les prendre pour axes de coordonnées

en effectuant sur le plan Ok_1k_2 la transformation conforme $2Z = z^2$, c'est-à-dire en posant

$$2X_1 = k_1^2 - k_2^2, \qquad 2X_2 = 2k_1k_2.$$

On obtient alors successivement N_2, S et N_1 par des quadratures.

Il vient en effet après quelques regroupements (écartant la plus grande généralité nous supposons, d'autre part, ici que la turbulence a un centre de symétrie, c'est-à-dire que S est réel)

$$a\left[-\frac{(k_1^2+k_2^2)^2}{k^2}\frac{\partial}{\partial X_1}\frac{k^2N_1}{(k_1^2+k_2^2)} - \frac{8}{k}\frac{k_1k_2k_3}{k_1^2+k_2^2}S\right] = \Omega'_{11} - 2\nu k^2 N_1,$$

$$a\frac{\partial}{\partial X_1}(k_1^2+k_2^2)N_2 = \Omega'_{22} - 2\nu k^2 N_2,$$

$$a\left[-\frac{k_1^2+k_2^2}{k}\frac{\partial}{\partial X_1}(kS) - \frac{4}{k}\frac{k_1k_2k_3}{k_1^2+k_2^2}N_2\right] = \Omega'_{12} - 2\nu k^2 S.$$

Si l'on s'intéresse d'abord à la région de l'espace des $\vec{k}$ contribuant à l'énergie cinétique, on peut aux grands nombres de Reynolds de turbulence négliger les termes de viscosité. Pour un premier choix de Ω_{ij}, il n'est pas interdit de s'arrêter à une structure isotrope, c'est-à-dire

$$\Omega'_{11} = \Omega'_{22} = \frac{T(k)}{4\pi k^2}, \qquad \Omega'_{12} = 0,$$

où $T(k)$ est sinon connu du moins assez exploré. Mais on peut aussi comme nous le montrerons, faire appel pour Ω_{ij} à l'équation des corrélations triples. Il y a lieu de souligner la condition d'existence de l'ensemble du schéma liée à N_1 et N_2 non négatifs.

(*) Séance du 4 mars 1957.
(1) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 847.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Contribution à l'étude théorique du mélange des jets de révolution.* Note (*) de M. **Roger Curtet**, transmise par M. Henri Villat.

La théorie approchée du mélange de jets en espace confiné a été établie par M. A. Craya et l'auteur (1) pour un écoulement plan en fluide incompressible. Nous présentons ici quelques aspects de la théorie étendue aux jets de révolution.

Comme il a été montré précédemment, la comparaison des calculs à l'expérience s'est révélée fructueuse dans le cas du plan [*cf.* (2) et (3)]. C'est ainsi que l'on a pu analyser l'évolution des caractéristiques du jet (largeur efficace, vitesse excédentaire sur l'axe, coefficient de frottement) d'une part (2) et d'autre part prévoir, en bon accord avec l'expérience, des tourbillons de recirculation pour certaines conditions à l'entrée du mélangeur (3).

La théorie approchée se fonde essentiellement sur l'équation de Reynolds, compte tenu de l'approximation de la couche limite [équation (1) ci-dessous] et d'un minimum d'hypothèses, dont la similitude approchée des contraintes de frottement, liée d'ailleurs à celle des vitesses excédentaires [équation (1')]. A l'aide de ces hypothèses, les calculs ont été étendus au problème de révolution : celui-ci se trouve être en étroite analogie avec le problème plan, comme le montrent les définitions et relations suivantes, valables à la fois pour l'écoulement plan ($\delta = 0$) et pour l'écoulement de révolution ($\delta = 1$) :

Équation de Reynolds en variables réduites :

$$(1)\qquad (\delta+1)\frac{\tau\eta^{\delta}}{\rho w_0^2} = \frac{(u_1^2 w_0 l^{\delta+1})_x}{u_1 w_0^2 l^{\delta}}\mathrm{F} + \frac{(k w_0^2 l^{\delta+1})_x}{w_0^2 l^{\delta}}\mathrm{M} + \frac{(w_0 l^{\delta+1})_x}{w_0^2 l^{\delta}} f\mathrm{F}$$
$$- \frac{(u_1 l^{\delta+1})_x}{w_0 l^{\delta}} f\eta^{\delta+1} + \frac{u_1}{w_0} l k_x \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial k} + l k_x\left[k\frac{\partial \mathrm{M}}{\partial k} - f\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial k}\right].$$

où les notations ont la définition ci-après :

$$l^{\delta+1} = (\delta+1)\int_0^{+\infty}\frac{w}{w_0}y^{\delta}\,dy,\qquad k = (\delta+1)\int_0^{+\infty}\frac{w^2}{w_0^2}\eta^{\delta}\,d\eta.$$

$$u - u_1 = w - w_0 f(\eta;\, k),\qquad \eta = \frac{y}{l},$$

$$\mathrm{F} = (\delta+1)\int_0^{\eta} f\eta^{\delta},\qquad k\mathrm{M} = (\delta+1)\int_0^{\eta} f^2\eta^{\delta}\,d\eta;$$

$(\ )_x$, dérivation par rapport à x.

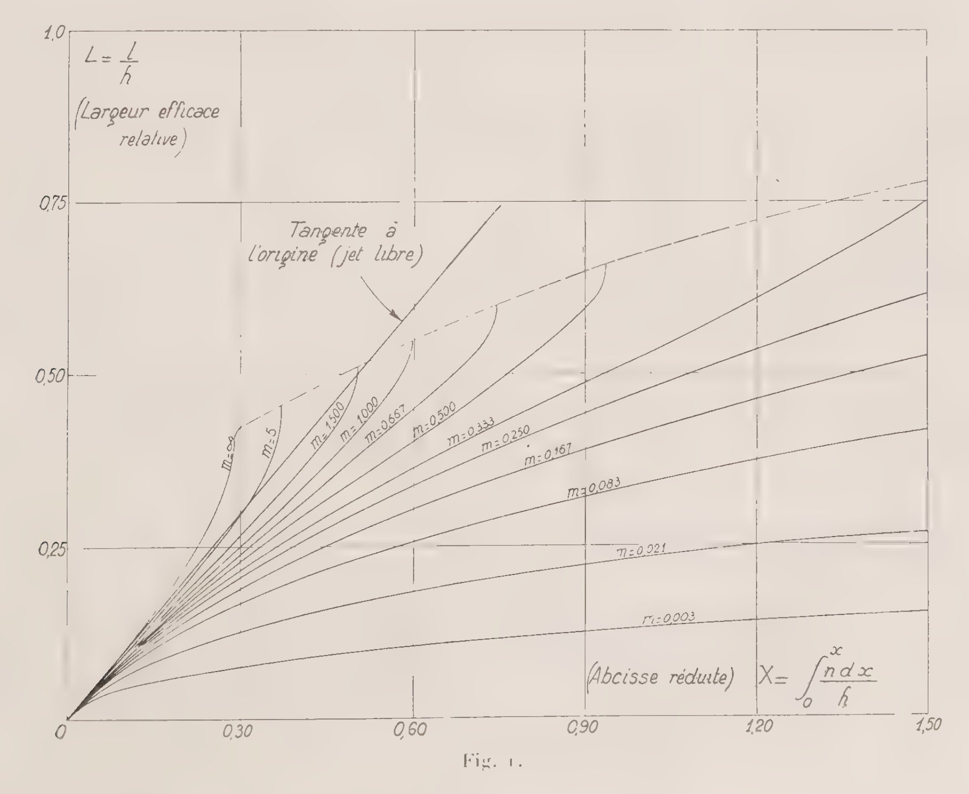


Fig. 1.

Intégrale des quantités de mouvement obtenue en faisant dans (1) $\tau = 0$ à la frontière du jet :

$$(2)\qquad \frac{(u_1^2 w_0 l^{\delta+1})_x}{u_1 w_0^2 l^\delta} + \frac{(k w_0^2 l^{\delta+1})_x}{w_0^2 l^\delta} = 0.$$

Équation (1) dans le postulat de l'affinité ($k =$ const.) :

$$(1')\qquad -(\delta+1)\frac{\tau\eta^\delta}{\rho w_0^2} = -k\frac{(w_0^2 l^{\delta+1})_x}{w_0^2 l^\delta}(\mathrm{M}-\mathrm{F}) + \frac{(w_0 l^{\delta+1})_x}{w_0 l^\delta}\mathrm{F}f + \frac{(u_1 l^{\delta+1})_x}{w_0^2 l^\delta} f\eta^{\delta+1}.$$

Équation moyenne :

$$(3)\qquad \sigma = -a\frac{(w_0^2 l^{\delta+1})_x}{w_0^2 l^\delta} + \frac{1}{2(\delta+1)}\frac{(w_0 l^{\delta+1})_x}{w_0 l^\delta} + b\frac{(u_1 l^{\delta+1})_x}{w_0 l^\delta}.$$

Le système différentiel (2) et (3) et l'équation de continuité :

$$(4)\qquad \mathrm{Q} = \pi u_1(h-\delta_*)^2 + \pi w_0 l^2.$$

[Q, débit total; $h(x)$, rayon de la chambre] permettent d'étudier l'évolution de l, w_0, u_1 et $n = 4\sigma$ pour $\delta = 1$. L'intégration de ce système s'effectue par

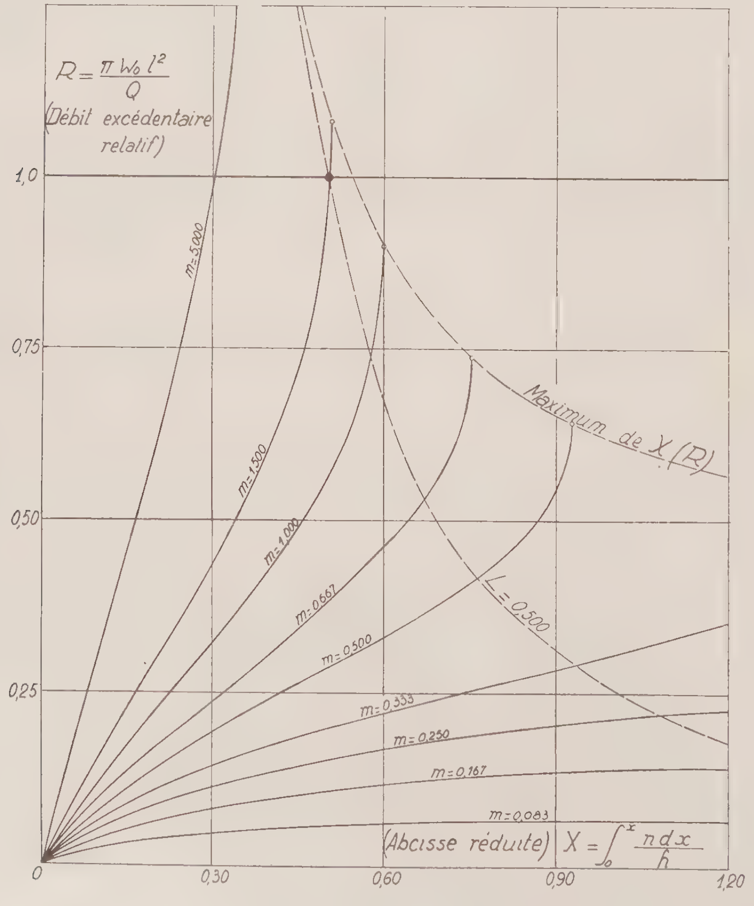


Fig. 2.

quadratures dans le cas du jet libre ($u_1 = 0$), du jet non soumis à un gradient de pression ($u_1 =$ const.) et d'une chambre cylindrique ($h =$ const.).

Dans le cas d'une chambre cylindrique, l'équation (2) prend la forme

$$m = -\frac{3}{2}R^2 + R + k\frac{R^2}{L^2}, \tag{5}$$

avec $R = \pi w_0 l^2/Q$ et $L = l/h$. Le coefficient m est un paramètre de similitude (sans dimensions) formé à partir des deux invariants du système qui sont le débit et, quand le frottement à la paroi est négligeable, la « poussée » $\int (p + \rho u^2)\, ds$. Appelant G_0 le débit de quantité de mouvement de l'injecteur, G_a du milieu ambiant, et $G_\infty = Q^2/\pi h^2$, on a

$$m + \frac{1}{2} = \frac{G_0}{G_\infty} + \frac{G_a}{2G_\infty}$$

(du moins pour a^2/h^2 petit, a étant le rayon de l'injecteur). Ce résultat peut être comparé au critère de Thring et Newby [4], bien connu en technologie des flammes et défini par $(G_0 + G_a)/G_\infty$.

L'intégration du système différentiel (2), (3) et (4) conduit par ailleurs pour $h =$ const. aux réseaux L(X) et R(X) portés sur les figures 1 et 2 et calculés à l'aide de la fonction $f(\eta) = \exp(-\eta^2)$: on constate une certaine analogie entre ces courbes et celles obtenues en écoulement plan.

(*) Séance du 4 mars 1957.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 621.

(2) *Cf.* R. Curtet, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1447.

(3) *Cf.* R. Curtet, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1705.

(4) *Cf.* M. W. Thring et M. P. Newby, *The British Iron and Steel Research Association*, mai 1952.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude théorique de la diffusion saline turbulente en conduite en régime permanent.* Note de M. **Roger Lièvre**, transmise par M. Henri Villat.

On peut résoudre l'équation de la diffusion en conduite moyennant des hypothèses approchées. Les solutions obtenues sont, soit des polynomes, soit des fonctions de Bessel, suivant la forme du coefficient de diffusion adopté. Les valeurs propres sont voisines dans les deux cas.

C'est au cours de l'étude expérimentale des distributions de concentration en régime permanent et de leur évolution, que nous avons été conduit à étudier un schéma de diffusion, selon le modèle classique de l'analogie de Reynolds. Écrivons l'équation de la diffusion en variables réduites, les longueurs étant rapportées au rayon de la conduite a, et la vitesse à la vitesse de frottement U_x

$$\frac{1}{z}\frac{\partial}{\partial z}\left(k_1 z \frac{\partial c}{\partial z}\right) + \frac{1}{z}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{k_2}{z}\frac{\partial c}{\partial \theta}\right) + \frac{\partial}{\partial \xi}\left(k_3 \frac{\partial c}{\partial \xi}\right) = \frac{u(z)}{U_x}\frac{\partial c}{\partial \xi}. \tag{1}$$

On a posé :

x, abscisse mesurée sur l'axe de la conduite : $\xi = x/a$;

r, rayon polaire : $z = r/a$;

θ, angle polaire;

U, vitesse moyenne;

$U/n = U_x$, vitesse de frottement;

$u(z)$, vitesse locale;

k, constante de la loi logarithmique des vitesses;

k_1, k_2, k_3, coefficients de diffusion réduits, suivant les directions z, θ, ξ;

c, concentration locale rapportée à la concentration moyenne de dilution.

A partir d'une loi donnée de vitesse déficitaire, l'analogie de Reynolds permet de définir k_1. L'hypothèse la plus simple consiste à admettre que $k_2 = k_1$; on négligera ensuite la diffusion longitudinale k_3 devant le terme de convection. Enfin on supposera une distribution uniforme des vitesses, hypothèse admissible pour des distributions de concentration ayant un amortissement lent.

Examinons le cas d'une distribution de vitesse déficitaire de forme logarithmique; $k_1 = kz(1-z)$, l'équation (1) devient

$$(2) \qquad \frac{1}{z}\frac{\partial}{\partial z}\left[z^2(1-z)\frac{\partial c}{\partial z}\right] + \frac{1-z}{z}\frac{\partial^2 c}{\partial \theta^2} = \frac{n}{k}\frac{\partial c}{\partial \xi}.$$

Par la méthode de Fourier on mettra en évidence des solutions de la forme

$$(3) \qquad c = (\cos m\theta + \sin m\theta)\, e^{-\beta\xi} f(z)$$

m est un entier positif et f est solution de

$$(4) \qquad z(1-z)f'' + (2-3z)f' + \left(s + m^2 - \frac{m^2}{z}\right)f = 0 \qquad \text{avec} \quad s = \frac{\beta n}{k}.$$

La fonction f doit être finie sur l'intervalle $0 \leq z \leq 1$. Les conditions de Fuchs sont vérifiées aux points $z = 0$ et $z = 1$; r étant la racine positive de l'équation déterminante : $r^2 + r - m^2 = 0$, la seule solution finie en $z = 0$ s'écrit

$$(5) \qquad f(z) = \sum_{p=0}^{p=\infty} a_p z^{p+r}.$$

Les coefficients a_p vérifient la relation de récurrence :

$$(6) \qquad a_{p+1} = a_p \frac{p(p+2) + r(2p+1) - s}{(p+1)(p+2) + 2r(p+1)}.$$

Pour $z = 1$ la série (5) est divergente, sauf si : $s = s_{mp} = p(p+2) + (2p+1)r$ a_{p+1} est alors nul ainsi que tous les coefficients suivants. A chacune de ces valeurs propres correspond un polynome f_{mp} qui satisfait aux conditions du problème. Dans le cas particulier où $m = 0$, les distributions sont de révo-

lution, l'équation (4) est l'équation de Gauss et les polynomes f_{0p} sont des polynomes de Jacobi.

Les polynomes f_{mp} sont orthogonaux. En effet, $\int_0^1 f_{mp}.f_{mq}.z.dz = 0$.

Considérons maintenant le cas où le coefficient de diffusion est constant dans la section. On prendra pour k_1 la valeur moyenne de $k.z(1-z)$ soit $k/6$, l'équation de la diffusion s'écrit donc

$$\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{1}{2}\frac{\partial c}{\partial z} + \frac{1}{z^2}\frac{\partial^2 c}{\partial \theta^2} = \frac{6n}{k}\frac{\partial c}{\partial \xi}, \tag{7}$$

les solutions sont

$$C = (b_{mq}\cos m\theta + c_{mq}\sin m\theta)\, e^{-\beta_{mq}\xi}.J_m\left(z\sqrt{6s_{mq}}\right)$$

les racines de l'expression $J'_m\left(\sqrt{6s_{mq}}\right)$ qui traduit la condition aux limites, fournissent les valeurs propres s_{mq}.

Les valeurs propres s_{mp} sont données par la relation

$$s_{mp} = p(p+2) + \frac{2p+1}{2}\left(\sqrt{1+4m^2} - 1\right). \tag{8}$$

On verra par le tableau suivant qu'elles sont voisines des valeurs propres s_{mq} :

	$p,q.$ m...	0.	1.	2.	3.	4.
s_{mp}	0..........	0	0,618	1,561	2,541	3,531
	1..........	3	4,854	7,863	10,62	13,59
	2..........	8	11,09	15,81	20,71	25,66
	3..........	15	19,33	25,93	32,79	39,72
s_{mq}	0..........	0	0,565	1,860	2,94	4,713
	1..........	2,44	4,737	7,495	10,71	14,36
	2..........	8,21	12,14	16,56	21,46	26,80
	3..........	17,24	22,838	28,91	35,45	42,47

HYDRAULIQUE. — *Étude de la frange capillaire dans un écoulement de filtration en régime permanent.* Note (*) de M. **Gabriel Matta**, transmise par M. Léopold Escande.

Le rapport A de la hauteur d'écoulement h_e à la hauteur mouillée z de la frange capillaire est fonction de la granulométrie du sable; et, pour un sable donné, il diminue quand la hauteur z augmente.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié l'influence de la capillarité sur l'écoulement de filtration à travers une digue verticale et nous avons signalé l'existence d'une hauteur d'écoulement dans la frange capillaire égale à une fraction de l'ascension capillaire z prise après un temps t bien déterminé.

Nous étudions ici pour différents sables les variations de l'ascension capillaire z avec le temps t ainsi que les variations relatives de la zone d'écoulement.

Nous appelons h_c la limite de z qui est pratiquement atteinte après un temps fini.

Appliquons la loi de Darcy à l'étude de l'ascension capillaire dans le sable. Nous pouvons écrire :

$$q = -ki,$$

où,

q est le débit par unité de surface ;

k le coefficient de perméabilité ;

i le gradient hydraulique.

Nous avons

$$q = -k\frac{\frac{p}{\varpi} + z}{z}, \tag{1}$$

où p est la pression au temps t et à la cote z.

D'autre part, nous pouvons écrire

$$q = v.1 = \frac{dz}{dt}n, \tag{2}$$

où n est la porosité.

Après intégration, les équations (1) et (2) donnent

$$t = -\frac{n\frac{p}{\varpi}}{k}\left(\ln\frac{\frac{p}{\varpi}}{\frac{p}{\varpi}+z} + \frac{z}{\frac{p}{\varpi}}\right)$$

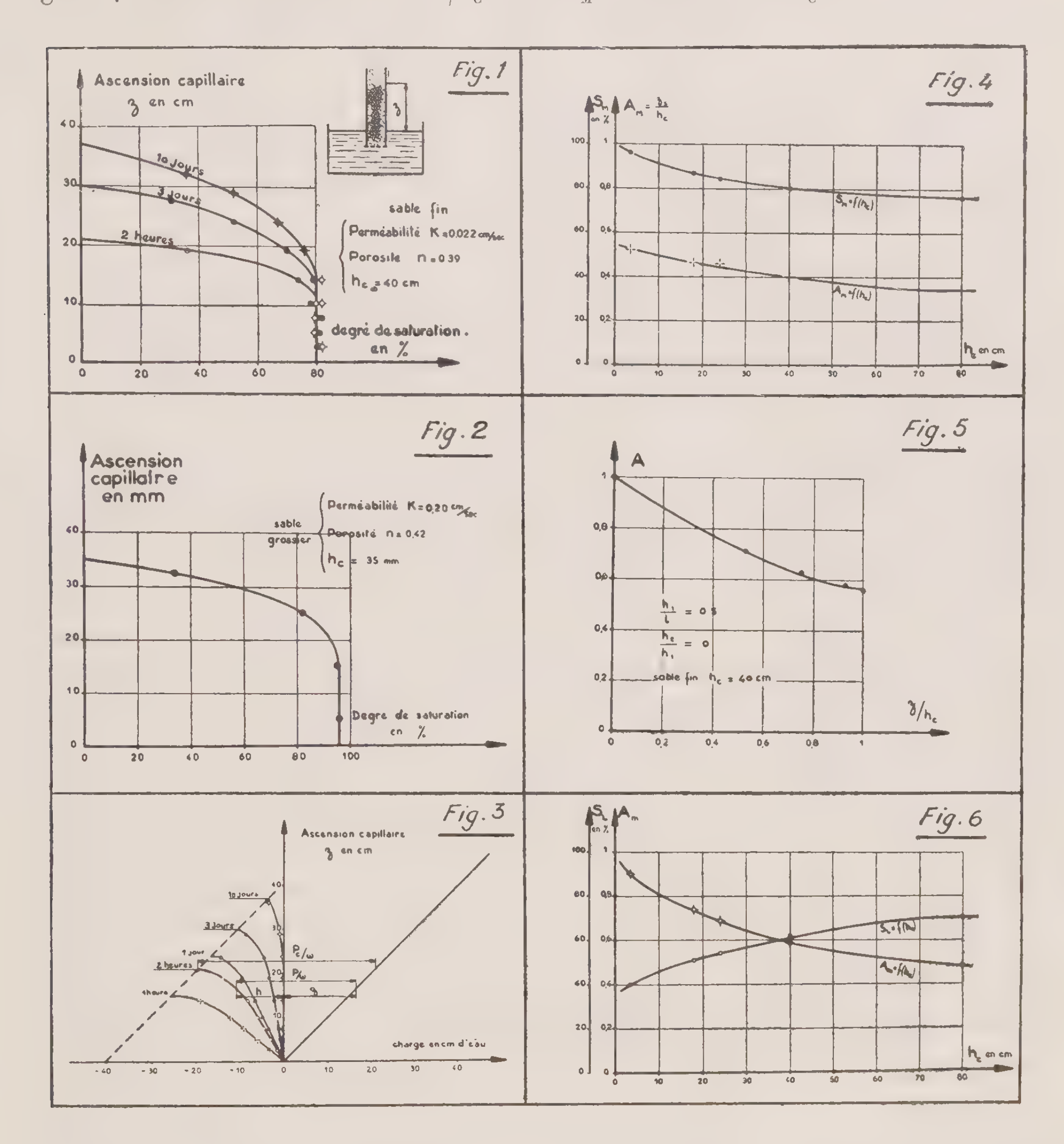
Étudions expérimentalement l'ascension capillaire dans une colonne de sable placée dans un tube formé de plusieurs tronçons scellés entre eux et munis de prises de pression. Le montage ainsi envisagé a pour but de faciliter la mesure de la saturation moyenne du sable à différentes hauteurs.

Les variations de z avec le temps divergent nettement des résultats prévus théoriquement. Ceci tient au fait que la perméabilité du sable varie dans de fortes proportions avec son degré de saturation S. Or, la formule théorique suppose une saturation de 100 % sur toute la hauteur mouillée, tandis que les valeurs expérimentales de S s'étalent entre 0 et 100 % (*fig.* 1 et 2). Pour le sable fin ($h_c = 40$ cm) nous donnons sur la figure 3 les variations de la charge en fonction de la hauteur pour différentes hauteurs mouillées z. Ces charges sont mesurées aux aiguilles de Taylor [2] par le déplacement d'une bulle d'eau dans un capillaire. La charge capillaire p/ϖ à l'intant t et à la cote z est toujours voisine de l'ascension capillaire maximum h_c. Ce qui fait que la formule (1) s'écrit :

$$t = -\frac{nh_c}{k}\left(\ln\frac{h_c}{h_c + z} + \frac{z}{h_c}\right).$$

D'autre part, si nous appelons z_S la hauteur mouillée correspondant à une saturation maximum S_M, les figures 1 et 2 nous montrent que plus le sable est

grossier, plus sa saturation maximum S_M et le rapport z_S/h_C sont élevés. La figure 4 donne les variations de z/h_C et de S_M en fonction de h_C.



Considérons maintenant l'écoulement de filtration à travers une digue verticale. La hauteur d'écoulement h_e dans la frange capillaire est une fraction A de la hauteur z de la frange. Pour un sable donné, A varie avec z (*fig.* 5). Lorsque z atteint h_C A prend sa valeur minimum A_m.

La partie supérieure de la section d'écoulement correspond à un degré de saturation S_L variable avec la granulométrie du sable. En deçà de S_L tout écoulement est impossible. La figure 6 donne les variations de A_m et de S_L en fonction de h_C.

(*) Séance du 4 mars 1957.

(1) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1398.

(2) P. Habib, *Ann. Inst. Batiment et Travaux Publics*, janvier 1953, nº 61

ASTROPHYSIQUE. — *Étude photométrique des contrées sombres de la surface de la planète Mars*. Note de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Danjon.

L'atmosphère de Mars, plus brillante qu'un gaz pur, est légèrement polluée par de très fines particules. Les taches sombres du sol montrent un assombrissement sous l'éclairement oblique et une variation spectrale de l'éclat qui suggèrent une poudre déposée sur le sol. Des microorganismes animés expliqueraient les variations saisonnières du contraste et de la polarisation.

Les photomètres à franges (1) et à double image (2) réalisés en 1949 et 1952 m'ont permis de mesurer le facteur de diffusion des différentes taches de la surface de Mars, sous des angles d'éclairement et d'observation variables, et de rapprocher les courbes photométriques obtenues avec les propriétés de substances diverses.

J'ai déjà résumé les connaissances acquises par l'étude des grandes régions ocrées qui recouvrent la plus grande partie de la surface de Mars (3). Ces contrées claires sont maculées par des territoires plus sombres, objets de la présente étude : J'ai rapporté des éclats de ces taches à celui des déserts en cinq longueurs d'ondes au cours de 18 nuits d'observation favorables des années 1950 et 1952, avec le réfracteur de 60 cm du Pic du Midi (430 mesures). J'ai mesuré en outre avec M. H. Focas sur 26 clichés obtenus par M. H. Camichel en 1950 et sur 40 clichés réalisés en 1952 les contrastes d'environ 30 contrées sombres (720 mesures). Un certain nombre de ces déterminations sont affectées par des voiles ou nuages éphémères supportés par l'atmosphère martienne. Les mesures polarimétriques réalisées conjointement avec les mesures photométriques (4), (5), (6) permettent de les discriminer.

Assombrissement des taches sous l'éclairement oblique. — En prenant pour unité de luminance celle E_0 des plages claires au centre du disque pour la phase nulle, les éclats $E(\theta)$ de 15 contrées sombres mesurées à différentes distances du méridien central, en lumière orangée, ont montré un affaiblissement avec l'angle θ de la direction d'éclairement et de la normale à la surface donné par l'expression :

$$E(0^\circ) - E(60^\circ) = 0,30 . E(0^\circ) - 0,07. \qquad (1)$$

Le terme 0,07 semble attribuable à la lumière B_a diffusée par l'atmosphère martienne. Soit $B(\theta)$ la luminance vraie du sol, et $[B(0^\circ) - B(60^\circ)]/B(0^\circ) = \Delta$

l'assombrissement relatif :

$$E(\theta) = B(\theta) + \frac{1}{\cos\theta} \cdot B_a$$

$$E(0^\circ) - E(60^\circ) = B(0^\circ) - B(60^\circ) - B_a \quad \text{et} \quad E(0^\circ) - E(60^\circ) = \Delta . E(0^\circ) - (1 + \Delta) B_a.$$

En identifiant avec (1), on trouve $\Delta = 0,30$, en lumière orangée, pour toutes les contrées martiennes, quel que soit le facteur de diffusion. Cet assombrissement indépendant de l'éclat indique pour les différentes contrées claires et sombres une structure physique semblable. Cette uniformité ressort déjà des mesures de polarisation de la lumière ([4]), ([5]) qui montrent une structure poudreuse constituée par des grains opaques ([4]), ([5]).

Diffusion par l'atmosphère. — Le calcul précédent donne la brillance B_a de l'atmosphère rapportée à celle B_0 des régions claires au centre du disque, soit $B_a/B_0 = 0,053$ (pour $\lambda = 0,6\ \mu$). Cette détermination, bien que peu précise, indique cependant une valeur supérieure à celle déduite des mesures de la polarisation de la lumière, soit 0,037 ([5]), ([6]). L'atmosphère martienne paraît donc légèrement polluée dans son ensemble par une brume de fines particules ayant un diamètre peu supérieur à la longueur d'onde. Ces particules accroissent plus la quantité totale de lumière diffusée que la quantité polarisée.

Variation spectrale de l'assombrissement vers les bords du disque. — En fonction de θ l'assombrissement diminue vers les courtes longueurs d'onde. $[E(0) - E(\theta)]/E(\theta)$ atteint la moitié de sa valeur en rouge vers $0,48\ \mu$, et devient très faible pour $\lambda < 0,43\ \mu$. Ce phénomène est principalement attribuable à l'atmosphère, aux nuages bleus persistants ([7]), ([8]) et à la brume légère.

La brillance de l'atmosphère varie avec la longueur d'onde moins rapidement que la loi en λ^{-4} caractérisant un gaz pur.

Variation spectrale du facteur de diffusion des taches. — Une région bien sombre, gris vert, comme par exemple Syrtis Major, présente au centre du disque en fonction de la longueur d'onde le contraste Γ par rapport aux terrains clairs, ainsi que le facteur de diffusion K suivants :

λ	0,65 μ	0,60 μ	0,55 μ	0,50 μ	0,45 μ	0,40 μ
Γ	0,40	0,34	0,27	0,18	0,08	0,04
K	0,12	0,10	0,08	0,06	0,056	–
K_0	0,20	0,15	0,11	0,08	0,06	–

K_0 est relatif aux territoires clairs ([3]).

Sur les contrées les plus sombres Γ peut atteindre 0,5 en lumière rouge. La diminution du contraste vers les courtes longueurs d'onde et la disparition presque totale des taches en bleu ne sont pas dus seulement à l'atmosphère et à ses voiles mais surtout aux propriétés de diffusion spectrales

des régions du sol. La variation de K est plus faible sur les contrées bleutées que sur les plages rousses; cependant K varie toujours dans le même sens que la longueur d'onde. Les colorations vertes ou bleues qu'on prête à ces sols semblent donc faussées par le contraste avec les territoires orangés voisins.

Interprétation. — On obtient des surfaces ayant les propriétés précédentes en saupoudrant une étendue de roches pulvérisées analogue aux grands territoires orangés martiens, avec une poudre de grains très colorés, plus ou moins clairsemés.

Nous savons que les configurations topographiques martiennes manifestent des changements saisonniers ou fortuits, et même des disparitions complètes. La polarisation de la lumière qu'elles diffusent subit des modifications annuelles régulières révélant une transformation saisonnière de la structure granulaire ([4]), ([5]). Le simple jeu de la vapeur d'eau ne peut expliquer ces phénomènes. On peut supposer cette poudre constituée par des microorganismes animés.

([1]) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1833.
([2]) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 2023.
([3]) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 162.
([4]) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 467.
([5]) *Étude des planètes par la polarisation de la lumière* (*Thèse de Doctorat*, à paraître dans *Ann. Aph.*).
([6]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1066.
([7]) *L'Astronomie*, mars 1953, p. 85.
([8]) *La Météorologie*, juin 1956, p. 81.

RADIOASTRONOMIE. — *Observation des orages radioélectriques solaires avec le grand interféromètre de Nançay*. Note (*) de M[lle] **Yvette Avignon** et MM. **Émile Jacques Blum**, **André Boischot**, **Robert Charvin**, **Michel Ginat** et **Paul Simon**, présentée par M. André Danjon.

Les mesures quotidiennes sur le Soleil permettent d'établir des diagrammes d'évolution des sources d'orages radioélectriques et de préciser leurs propriétés : diamètre, durée de vie, altitude, circonstances de formation.

Des observations quotidiennes du Soleil sont effectuées depuis le 29 mai 1956 avec le grand interféromètre de la station de Nançay ([1]). A partir du 1[er] novembre la longueur de la base Est-Ouest a été portée à 1500 m et le nombre des antennes à 16 : de ce fait, l'ouverture à demi-puissance des lobes principaux dans le plan Est-Ouest est un peu inférieure à 4′, mais les autres caractéristiques ne sont pas modifiées.

L'observation des sources radioélectriques célestes les plus intenses a

permis de préciser le diagramme de rayonnement de l'interféromètre. La répétition de ces observations permet une surveillance régulière de la stabilité de ses caractéristiques : les directions des maxima des lobes principaux n'ont pas varié de plus de $\pm 30''$ et le gain du réseau de plus de 10 %.

Un enregistrement correspond à l'intégration de l'énergie reçue à travers une bande étroite verticale parallèle au plan méridien local et se déplaçant horizontalement sur le disque avec le mouvement diurne. La connaissance du midi vrai local et de la position du lobe central de l'interféromètre permettent de repérer les enregistrements par rapport au centre du disque photosphérique ([1]). Étant donnée la distance angulaire qui sépare deux lobes consécutifs (1°), on ne peut actuellement déterminer la distribution des intensités de l'émission que de 30′ à l'Ouest à 30′ à l'Est du centre du Soleil. En portant ces distributions jour après jour sur une même figure, on obtient des diagrammes de l'évolution de l'activité radioélectrique solaire (exemple : *fig.* 1, 2 et 3). Nous avons déduit l'effet des lobes secondaires lorsque c'était nécessaire et nous n'avons pas tenu compte de l'inclinaison de l'axe du Soleil sur le plan méridien local.

Nous n'avons retenu que les phénomènes qui persistent au moins pendant les 2 h d'observation encadrant le midi vrai local; nous écartons en particulier les émissions associées aux éruptions ([2]). L'échelle d'isophotes adoptée permet de représenter les phénomènes locaux importants correspondant aux *orages radioélectriques*, sans faire apparaître les émissions persistantes de faible amplitude qui existent également. Les périodes représentées par les figures 1, 2 et 3 nous semblent particulièrement représentatives de ce type d'activité.

1. On voit tout d'abord que les sources de ces émissions sont nettement localisées : toutes ont un diamètre inférieur à 6′ et beaucoup ne provoquent pas d'élargissement sensible du lobe, ce qui indique un diamètre inférieur à la minute. Ce dernier résultat, tout à fait inattendu, est en apparente contradiction avec l'éclipse de la nébuleuse du Crabe par la courone solaire.

2. Il est très souvent difficile de relier de façon continue une région radioémissive à un centre d'activité optique et cette difficulté ne tient pas seulement au fait qu'on ne peut distinguer actuellement une région Nord d'une région Sud. Toutefois, pour les régions qui ont pu être reliées sans ambiguïté à des taches, on peut évaluer leur altitude et cela de deux façons : soit en mesurant leur vitesse de rotation et en supposant que l'atmosphère solaire tourne dans son ensemble comme un corps solide ([3]), ([4]), soit au moment de leur apparition ou disparition sur le limbe : on trouve qu'elle est comprise entre 0,15 et 0,60 $R_\odot$ suivant les centres, ce qui est compatible avec les observations effectuées sur d'autres fréquences.

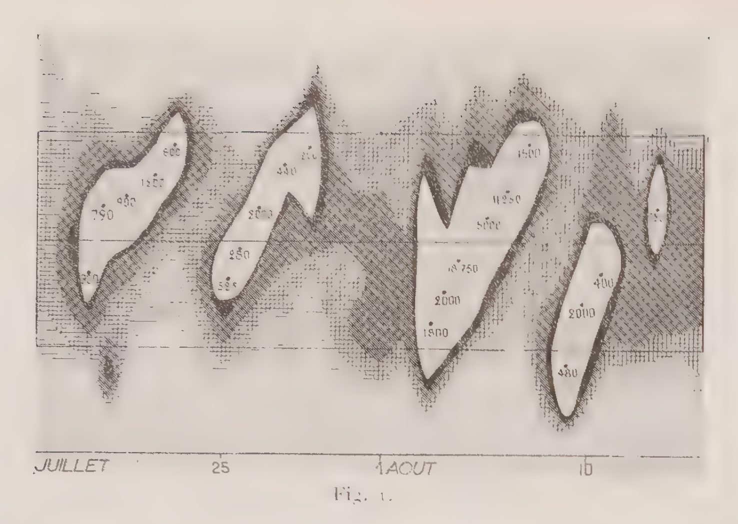


Fig. 1.

15 SEPTEMBRE
25
5 OCTOBRE

Fig. 2.

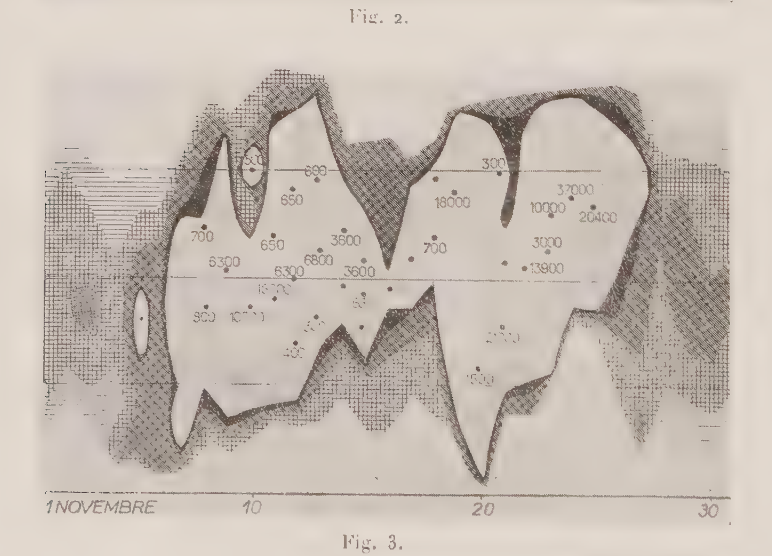
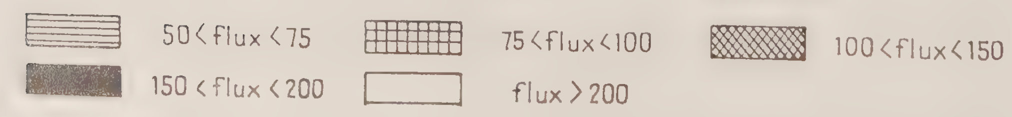


Fig. 3.



Les trois traits horizontaux représentent respectivement les positions du bord Ouest (*haut*), du centre et du bord Est (*bas*) du Soleil photosphérique. L'unité de flux est 10^{-21} W/m^2/Hz. On a porté pour chaque jour d'observation les positions et les intensités des centres des régions émissives.

3. La durée de vie de ces régions émissives est très variable mais est restée jusqu'ici inférieure à six jours. Elle n'est sûrement pas limitée par un effet de directivité : en particulier on a pu observer des centres jusqu'à une distance de 10′ à l'extérieur du disque. Il n'y a pas de retour apparent d'une région émissive après 27 jours.

4. La figure 3 illustre une propriété remarquable des centres radioémissifs qui ne pouvait être mise en évidence qu'avec ce type d'interféromètre; pour cette période de nombreux centres radioémissifs de longitudes héliographiques très différentes se manifestent simultanément. Le cas est particulièrement typique et ce phénomène se reproduit très fréquemment. Par contre, pendant la période représentée figure 2, aucune activité radioélectrique n'est observée bien que le nombre de Wolf soit la plupart du temps comparable à celui de la période de la figure 3.

(*) Séance du 4 mars 1957.

(1) E. J. Blum, A. Boischot et M. Ginat, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 19.

(2) A. Boischot, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1326.

(3) R. Payne-Scott et A. G. Little, *Aust. J. Sc. Res.*, A 5, 1951, p. 508; A 5, 1952, p. 32.

(4) B. M. Chickachev, 5e *Colloque de Cosmogonie*, Moscou, 1956, p. 245.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Base de la théorie cinétique. Évolution et irréversibilité des systèmes.* Note de Mlle **Simone Marquet**, transmise par M. Georges Darmois.

Un système de n corpuscules est supposé décrit par une mesure sur l'espace de leurs vitesses. Précédemment on a justifié et résolu l'équation fondamentale que vérifie cette mesure (1). Les solutions sont étudiées au point de vue de leur évolution au cours du temps et de leur comportement asymptotique.

1. Continuité par rapport aux données initiales. Irréversibilité. — Nous notons $\varphi(R, t)$ la solution de l'équation fondamentale, unique dans K_α, qui se réduit à $\varphi(R, 0)$ pour $t=0$. On a vu que

$$\left\langle \varphi(R, t).\frac{1+|R|^\alpha}{2} \right\rangle = \left\langle \varphi(R, 0).\frac{1+|R|^\alpha}{2} \right\rangle.$$

D'après la décomposition de Jordan (2) $\varphi(R, 0)$ peut être considérée comme différence de deux mesures positives $\varphi'(R, 0)$ et $\varphi''(R, 0)$ possédant des porteurs de masse e' et e'' (3) disjoints :

$$\varphi(R, 0) = \varphi'(R, 0) - \varphi''(R, 0).$$

De la linéarité de l'équation résulte

$$\varphi(R, t) = \varphi'(R, t) - \varphi''(R, t).$$

où $\varphi'(\mathrm{R}, t)$ et $\varphi''(\mathrm{R}, t)$ sont des mesures positives mais ne possédant pas nécessairement des porteurs de masse disjoints.

$$\|\varphi(\mathrm{R}, 0)\|_\alpha = \|\varphi'(\mathrm{R}, 0)\|_\alpha + \|\varphi''(\mathrm{R}, 0)\|_\alpha,$$
$$\|\varphi(\mathrm{R}, t)\|_\alpha \leq \|\varphi'(\mathrm{R}, t)\|_\alpha + \|\varphi''(\mathrm{R}, t)\|_\alpha = \|\varphi(\mathrm{R}, 0)\|_\alpha.$$

L'égalité est réalisée si $\varphi(\mathrm{R}, 0)$ est ordonnée par rapport à zéro. On en déduit :

1° *Dans* K_α *la solution* $\varphi(\mathrm{R}, t)$ *est continue par rapport à la donnée initiale* $\varphi(\mathrm{R}, 0)$ *:*

$$\|\varphi_1(\mathrm{R}, t) - \varphi_2(\mathrm{R}, t)\|_\alpha \leq \|\varphi_1(\mathrm{R}, 0) - \varphi_2(\mathrm{R}, 0)\|_\alpha.$$

Si l'on commet une erreur sur $\varphi(\mathrm{R}, 0)$ l'erreur résultant sur $\varphi(\mathrm{R}, t)$ ne peut que décroître dans K_α au cours du temps.

2° Théorème d'irréversibilité. — *Si l'on considère les répartitions stationnaires c'est-à-dire telles que*

$$\varphi_s(\mathrm{R}, t) = \varphi_s(\mathrm{R}, 0) = \varphi_s(\mathrm{R})$$

la distance dans K_α *d'une solution à une répartition stationnaire ne peut que décroître.*

2. Évolution des porteurs de masse. — On se restreint à l'ensemble des mesures à support compact et l'on définit la mesure $\mathrm{K}(\mathrm{R}, t)$ par

$$\varphi(\mathrm{R}, t) = \mathrm{K}(\mathrm{R}, t)\, e^{-\mathrm{L}(\mathrm{R})t}, \qquad \text{où} \quad \mathrm{L}(\mathrm{R}) = \sum_{(i,j)} \int \varphi_{ij}(\mathrm{R}, l)\, dl = \frac{2\pi}{n} \sum_{(i,j)} |v_i - v_j|.$$

L'étude du passage à la limite qui donne la dérivée $d_t\varphi(\mathrm{R}, t)$ conduit à

$$d_t \langle \mathrm{K}(\mathrm{R}, t).g(\mathrm{R}) \rangle = \langle \mathrm{K}(\mathrm{R}, t)\, e^{-\mathrm{L}(\mathrm{R})t} \mathrm{A}\, e^{\mathrm{L}(\mathrm{R})t} g(\mathrm{R}) \rangle, \qquad \Omega = \mathrm{A} - \mathrm{L}(\mathrm{R}).$$

L'égalité est valable au sens de la dérivation ordinaire ce qui, par intégration, conduit à

$$\langle \varphi(\mathrm{R}, t).g(\mathrm{R}) \rangle = \langle \varphi(\mathrm{R}, 0)\, e^{-\mathrm{L}(\mathrm{R})t}.g(\mathrm{R}) \rangle + \int_0^t \langle \varphi(\mathrm{R}, \tau).\mathrm{A}\, e^{-\mathrm{L}(\mathrm{R})(t-\tau)} g(\mathrm{R}) \rangle\, d\tau.$$

Sur l'espace E des R on définit l'opérateur A, $\mathrm{R}' \in \mathrm{AS}\,(\mathrm{S} \subset \mathrm{E})$ s'il existe $\mathrm{R} \in \mathrm{S}$ dont R' se déduit en changeant les coordonnées v_i, v_j en v'_i, v'_j (v_i, v_j; v'_i, v'_j étant respectivement les vitesses avant et après choc de deux corpuscules). Des itérations de A on déduit A_∞

$$\mathrm{A}_\infty = \lim_{n \to \infty} \mathrm{A}^n.$$

L'égalité établie permet d'affirmer que si $\varphi(\mathrm{R}, 0)$ est positive sur l'ensemble e, $\varphi(\mathrm{R}, t)$ est positive sur $\mathrm{A}_\infty e$ et ce résultat s'étend aisément aux solutions à support quelconque.

3. Distributions stationnaires. Étude asymptotique des solutions. — A_∞ définit une relation d'équivalence dans E. Par passage au quotient on obtient $\overline{\mathrm{E}} = \mathrm{E}/\mathrm{A}_\infty$,

$A_\infty R \subset E \to \overline{R} \in \overline{E}$. A $g(R)$ sommable pour une mesure $\varphi(R)$ on fait correspondre

$$g_s(R) = g_s(R) = \frac{\int_{A_\infty R} g(U)\,dU}{\int_{A_\infty R} dU},$$

$\varphi(R)$ sera dite *compatible avec la relation* A_∞ si

$$\langle \varphi(R).g(R) \rangle = \langle \varphi(R).g_s(R) \rangle [= \langle \varphi(\overline{R}).g_s(\overline{R}) \rangle].$$

On démontre que $\varphi(R)$ est alors stationnaire.

A toute solution non stationnaire $\varphi(R, t) \in K_\alpha$ on peut associer la mesure $\varphi_s(R)$ bien déterminée par

$$\langle \varphi_s(R).g(R) \rangle = \langle \varphi(R, t).g_s(R) \rangle$$

dite sa *forme stationnaire*. A la décomposition de Jordan

$$\varphi_s(R) - \varphi(R, o) = \varphi'(R, o) - \varphi''(R, o)$$

correspond

$$\varphi_s(R) - \varphi(R, t) = \varphi'(R, t) - \varphi''(R, t).$$

En utilisant les résultats de 2 on démontre que, parce que $\varphi(R, o) \neq \varphi_s(R)$ il n'existe pas de porteurs de masse disjoints de $\varphi'(R, t)$ et $\varphi''(R, t)$, on en déduit les théorèmes suivants :

Théorème strict d'irréversibilité. — *Si dans* K_α $\varphi(R, o) \neq \varphi_s(R)$ *on a*

$$\| \varphi_s(R) - \varphi(R, t) \|_\alpha < \| \varphi_s(R) - \varphi(R, o) \|_\alpha.$$

Les mesures stationnaires sont donc les mesures compatibles avec la relation A_∞.

Théorème de convergence asymptotique. — *Si* $\varphi(R, o)$ *appartient à* K_α *la solution correspondante de l'équation fondamentale converge dans* K_α *vers sa forme stationnaire* $\varphi_s(R)$.

4. Remarque concernant les mesures densitaires. — Une mesure $\varphi(R)$ sera dite densitaire s'il existe une fonction densité que nous notons également $\varphi(R)$

$$\langle \varphi(R).g(R) \rangle = \int \varphi(R) g(R)\,dR.$$

Si l'on considère une suite de Cauchy dans K_α de mesures densitaires, par les méthodes classiques [théorème de Beppo-Lévi et lemme de Fatou ([4])] on montre que cette suite converge dans K_α vers une mesure densitaire. $\varphi(R, o)$ étant donnée densitaire il en résulte que $\varphi(R, t)\varepsilon_\rho(R) = \sum_0^\infty (t^n/n\,!)\,\Omega^n \varphi(R, o)$ est densitaire quel que soit ρ.

Théorème. — *Pour les solutions de l'équation fondamentale la propriété d'être densitaire se conserve au cours du temps.*

(1) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1193. Nous conservons les notations de cette Note.

(2) P. R. Halmos, *Measure theory*.

(3) C'est-à-dire toutes les masses de $\varphi'(\mathrm{R}, 0)$ et $\varphi''(\mathrm{R}, 0)$ sont portées respectivement par e' et e''.

(4) F. Riesz et B. Sz. Nagy, *Leçons d'analyse fonctionnelle*.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Relation entre un critère de réalisabilité, et les transformations fonctionnelles.* Note de M. **Igor Gumowski**, présentée par M. Eugène Darmois.

Considérons une équation différentielle linéaire à coefficients constants avec second membre

$$\mathrm{L(D)}\, y(t) = f(t) = \begin{cases} f_1(t) & \text{pour } t < 0, \\ f_2(t) & \text{pour } t > 0, \end{cases} \tag{1}$$

où L(D) est un opérateur de degré n, fini ou infini, en $\mathrm{D} = d/dt$. Pour que l'équation (1) admette une solution unique il faut que $y(t)$ et $f(t)$ satisfassent un certain nombre de conditions. Ces conditions se divisent en deux groupes : a, conditions imposées sur la nature de $y(t)$ et $f(t)$ pour assurer l'existence de la solution à l'intérieur d'une certaine classe de fonctions, et b, conditions aux limites permettant de déterminer les constantes d'intégration.

Examinons maintenant quelles conditions sont imposées, explicitement ou implicitement, à $y(t)$ et $f(t)$ lorsqu'on veut déterminer une solution unique de (1) au moyen de la transformation de Laplace ou au moyen de la transformation de Fourier.

Pour que la transformation de Laplace s'applique, il faut que

$$f_1(t) = 0, \qquad \mathrm{D}^k y(t) = 0 \qquad \text{pour } t < 0 \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots), \tag{2}$$

et qu'il existe une constante réelle c telle que les intégrales

$$\int_0^\infty e^{-ct} f_2(t)\, dt \quad \text{et} \quad \int_0^\infty e^{-ct}\, \mathrm{D}^k y(t)\, dt \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots) \tag{3}$$

soient convergentes. Tandis que pour la transformation de Fourier il faut que les intégrales

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |f(t)|\, dt \quad \text{et} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathrm{D}^k y(t)|\, dt \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots) \tag{4}$$

soient convergentes. Lorsque n est fini, il est bien connu que (2) et (3) ne suffisent pas pour que la transformation de Laplace permette d'obtenir une solution unique de (1). Pour assurer l'unicité de la solution il faut imposer en plus de (2) et (3), n conditions aux limites. Par exemple, on peut spécifier n valeurs initiales

$$\lim_{t \to 0^+} \mathrm{D}_k y(t) = b_k, \qquad (k = 0, 1, \ldots, n-1). \tag{5}$$

Dans le cas de la transformation de Fourier la solution obtenue est unique, quel que soit n, parce que les conditions (4) constituent effectivement n conditions « initiales » pour $t = -\infty$. Comme d'une part les conditions (2), (3), (5) associées à la transformation de Laplace ne sont pas en général équivalentes aux conditions (4) associées à la transformation de Fourier, et comme d'autre part on connaît des exemples où ces deux transformations mènent aux résultats identiques, il serait utile de préciser le domaine des opérateurs L(D) pour lesquels ces deux transformations sont équivalentes.

Cette précision du domaine d'équivalence peut s'accomplir assez facilement. En effet, pour que les solutions particulières de (1) obtenues par les deux transformations soient identiques il faut et il suffit que

$$(6) \qquad y(t) = \frac{1}{2\pi j}\int_{\mathrm{Br}} e^{zt}\,\frac{\mathcal{L} f_2 + \mathrm{P}(z)}{\mathrm{L}(z)}\,dz = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{j\omega t}\,\frac{\mathrm{T}_t^{\omega} f}{\mathrm{L}(j\omega)}\,d\omega,$$

où Br est un contour de Bromwich, $\mathcal{L} f_2$ est la transformée de Laplace de $f_2(t)$, $\mathrm{T}_t^{\omega} f$ est la transformée de Fourier de $f(t)$, et $\mathrm{P}(z) = \sum_{m=0}^{n-1} a_m z^m$ est une fonction déterminée par l'opérateur L(D) et les conditions initiales (5). Mais d'après (2), $y(t) = 0$ pour $t < 0$, et l'on doit avoir

$$(7) \qquad y(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{j\omega t}\,\frac{\mathrm{T}_t^{\omega} f}{\mathrm{L}(j\omega)}\,d\omega = \begin{cases} 0 & \text{pour } t < 0, \\ g(t) & \text{pour } t > 0, \end{cases}$$

où $g(t)$ est une fonction qui ne s'annule pas identiquement à moins que $f(t) = 0$.

Comme la généralité de (7) n'est pas diminuée en posant $\mathrm{T}_t^{\omega} f = 1$, i. e. en supposant que le signal d'entrée est une impulsion unitaire, on aura équivalence entre les solutions particulières, obtenues respectivement au moyen de la transformation de Laplace et de Fourier, si l'opérateur L(D) est une solution de l'équation de Fredholm

$$(8) \qquad \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{j\omega t}\,\frac{1}{\mathrm{L}(j\omega)}\,d\omega = \begin{cases} 0 & \text{pour } t < 0, \\ g(t) & \text{pour } t > 0. \end{cases}$$

On peut noter que (8) représente le critère généralisé de réalisabilité au sens de Wallman [1]. Il s'ensuit que les fonctions de transfert $\mathrm{H}(\omega) = 1/\mathrm{L}(j\omega)$, réalisables au sens de Wallman, sont caractérisées au point de vue mathématique par la propriété que les transformations de Laplace et de Fourier, lorsqu'on les applique à l'équation (1), résolvent le même problème aux limites. Mais comme la solution d'un problème aux limites au moyen d'une transformation fonctionnelle ne constitue pas autre chose que la construction de la solution par la superposition de certaines fonctions $s_k(t)$, la condition de réalisabilité au sens de Wallman exprime simplement le fait que cette solution doit

être indépendante du choix des fonctions $s_k(t)$. Par l'inspection de (8) on peut encore noter que la solution de (1) avec les conditions initiales (5) non nulles est la même que la solution de cette équation avec les conditions initiales nulles, mais le second membre modifié pour $t>0$. Ce nouveau second membre $F_2(t)$ sera relié à l'ancien par la relation

$$(8') \qquad F_2(t)=\mathfrak{L}^{-1}\{\mathfrak{L}f_2+P(z)\}=f_2(t)+\sum_{m=0}^{n-1}a_m\,\delta^m(t),$$

où $\delta^m(t)$ est la dérivée $m^{\text{ième}}$ de la mesure de Dirac.

Pour illustrer que les transformations de Laplace et de Fourier ne sont pas équivalentes en général au point de vue de leurs applications, considérons un cas particulier de (1), où L est un opérateur qui ne satisfait pas (8). Choisissons par exemple l'équation

$$(9) \qquad (-D+1)\,y(t)=f(t)=\begin{cases}0 & \text{pour } t<0\\ 1 & \text{pour } 0<t<T \qquad (T>0).\\ 0 & \text{pour } t>T\end{cases}$$

Les transformées de Laplace et de Fourier de $f(t)$ existent au sens de Riemann et sont données respectivement par

$$(10) \qquad \mathfrak{L}f=\frac{1}{P}(1-e^{-PT}) \qquad \text{et} \qquad T_t^{\omega}f=\frac{1}{j\omega}(1-e^{-j\omega T}).$$

Posant $b_0=0$ dans (5) les équations intégrales qui correspondent à (9) et (10) sont

$$(11) \qquad \int_0^{\infty} e^{-pt}\,y(t)\,dt=-\frac{1-e^{-PT}}{P(P-1)}$$

et

$$(12) \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-j\omega t}\,y(t)\,dt=-\frac{1-e^{-j\omega T}}{j\omega(j\omega-1)}.$$

L'équation intégrale (11) peut se résoudre facilement au moyen de la formule d'inversion de Mellin :

$$(13) \qquad y(t)_{\text{Laplace}}=\begin{cases}0 & \text{pour } t<0,\\ 1-e^t & \text{pour } 0<t<T,\\ e^{t-T}-e^t & \text{pour } t>T.\end{cases}$$

Mais en substituant (13) dans (12) on constate que (13) n'est pas solution de (12). En effet, comme on peut vérifier par substitution, la solution de cette équation est donnée par

$$(14) \qquad y(t)_{\text{Fourier}}=\begin{cases}e^t-e^{t-1} & \text{pour } t<0,\\ 1-e^{t-T} & \text{pour } 0<t<T,\\ 0 & \text{pour } t<T.\end{cases}$$

qui est nettement différente de (13).

(1) I. GUMOWSKI, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 317.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Détermination d'un potentiel séparable à partir des déphasages. Théorèmes généraux.* Note (*) de MM. **Michel Gourdin** et **André Martin**, présentée par M. Louis de Broglie.

On détermine le nombre maximum de solutions indépendantes dans le cas où $\mathrm{tg}\,\delta$ est une fonction satisfaisant certaines conditions physiques très générales. L'unicité des solutions obtenues dans les Notes I ([1]) et II ([2]) [cas où $g(k)$ est une fraction rationnelle] est démontrée.

La détermination d'un potentiel séparable à partir des déphasages S se fait par résolution de l'équation intégrale de Fredholm du second type :

$$(\mathrm{III}.1)\qquad f(k)=g(k)\left[1+\mathrm{VP}\int_0^\infty \frac{f(p)\,dp}{p^2-k^2}\right]=g(k)[1+R(k)]$$

[*voir* les équations (I.1) et (I.2)] où $g(k)=-(2k/\pi)\,\mathrm{tg}\,\delta_s$.

L'existence d'une solution acceptable de l'équation de Schrödinger impose certaines restrictions au potentiel, donc à $f(p)$ et à $g(p)$:

$f(p)$ est définie continue dans $0 \leqq p < \infty$ et garde un signe constant,

$$(\mathrm{III}.2)\qquad \frac{g(p)}{p} \text{ et } \frac{f(p)}{p} \text{ tendent vers zéro si } p\to 0 \text{ ou si } p\to\infty.$$

Ceci permet d'établir que

$$(\mathrm{III}.3)\qquad \left\{\begin{array}{l}\displaystyle\lim_{k\to 0}\frac{f(k)}{g(k)}=1+\int_0^\infty \frac{f(p)\,dp}{p^2},\\[2ex] \displaystyle\lim_{k\to\infty}\frac{f(k)}{g(k)}=1.\end{array}\right.$$

L'équation homogène

$$(\mathrm{III}.4)\qquad \Phi(k)=g(k)\,\mathrm{VP}\int_0^\infty \frac{\Phi(p)\,dp}{p^2-k^2},\qquad \text{où}\quad \Phi=f_1-f_2$$

permet d'étudier la multiplicité des solutions.

Les conditions imposées à f conduisent à

$$(\mathrm{III}.5)\qquad \left\{\begin{array}{l}\displaystyle\lim_{k\to 0}\frac{\Phi(k)}{g(k)}=\int_0^\infty \frac{\Phi(p)\,dp}{p^2}.\\[2ex] \displaystyle\lim_{k\to\infty}\frac{k^2\Phi(k)}{g(k)}=-\int_0^\infty \Phi(p)\,dp.\end{array}\right.$$

Pour établir que $\Phi(p)$ a un signe constant, supposons un instant que $\phi(p)$ s'annule en changeant de signe aux points $k_1, k_2, \ldots, k_n$. Pour que $\Phi(p)$ change de signe, f_1 et f_2 gardant un signe constant, il est nécessaire que l'intégrale figurant dans (III.4) s'annule en ces points. Dans ces conditions la quantité

$$\int_0^\infty \frac{\Phi(p)\,dp}{(k_1^2-p^2)(k_2^2-p^2)\ldots(k_n^2-p^2)}=\sum_i a_i\int\frac{\Phi(p)\,dp}{k_i^2-p^2}$$

est nulle. Mais l'intégrant figurant au premier membre garde un signe constant et par conséquent nous aboutissons à une contradiction. On peut étendre la démonstration au cas d'un nombre infini de zéros avec changement de signe en considérant une suite d'expressions

$$\int_0^\infty \Phi(p)\,(k_{n+1}^2-p^2)^{n-2}(k_1^2-p^2)^{-1}(k_2^2-p^2)^{-1}\ldots(k_n^2-p^2)^{-1}\,dp.$$

Ceci permet de montrer que l'équation homogène admet au plus une solution; sinon, par combinaison de deux solutions on peut fabriquer une solution qui s'annule en changeant de signe et jouit des propriétés des solutions de départ.

La constance du signe de Φ et de f permet de tirer les conclusions suivantes :

a. $g(+\infty)>0$, $g(+0)<0$, impossible par (III.3);

b. $g(+\infty)g(+0)>0$ [d'où $\delta(0)-\delta(\infty)=0$] : à cause de (III.5), l'équation homogène n'a pas de solution. Il y a donc au plus une solution de l'équation inhomogène,

c. $g(+\infty)<0$, $g(+0)>0$ [d'où $\delta(0)-\delta(\infty)=\pi$] : l'équation homogène admet au plus une solution. Soit Φ cette solution. La solution de l'équation inhomogène s'écrit alors

$$f(k)=\left[-k^2\left(\int_0^\infty \Phi(p)\,dp\right)^{-1}+\lambda\right]\Phi(k).$$

Il est intéressant de confronter ces résultats avec la possibilité d'existence d'états liés. L'équation donnant les états liés :

$$1+\int_0^\infty \frac{f(p)\,dp}{p^2+x^2}=0 \qquad \text{(III.6)}$$

n'a, en vertu de (III.3), aucune solution dans le cas *b* et une solution unique dans le cas *c*.

Ces conclusions coïncident avec celles obtenues dans le cas des potentiels locaux. Elles montrent que nous n'avons laissé échapper aucune solution dans les Notes I et II [cas où $g(k)$ est une fraction rationnelle].

(*) Séance du 18 février 1957.

(1) M. Gourdin et A. Martin, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1153.

(2) M. Gourdin et A. Martin, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1329.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Diffraction des ondes lumineuses par une fente indéfinie à bords parallèles et par un demi-plan.* Note (*) de M. **Phan Van-Loc**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une des méthodes usuelles de calcul de l'onde diffractée consiste à prendre la formule de Kirchhoff, soit directement sous forme d'intégrale de surface, soit sous forme d'intégrale de contour (Maggi-Rubinowicz). Mais la formule

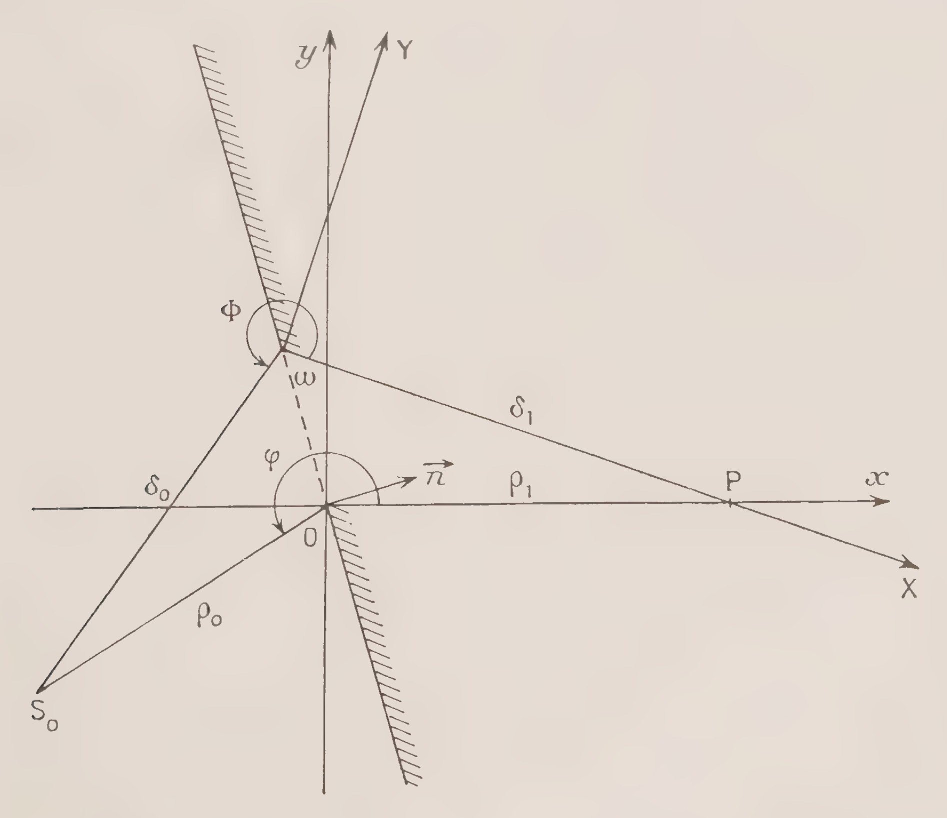
de Maggi basée essentiellement sur la transformation d'une intégrale de surface en intégrale curviligne, ne peut s'appliquer qu'à un contour fermé. Le cas du bord rectiligne d'un demi-plan par exemple doit être considéré comme la limite de celui d'une fente aux extrémités infinies et dont l'un des bords s'écarte de l'autre indéfiniment,

Nous considérerons d'abord une source ponctuelle, puis une distribution de sources isotropes ponctuelles sur une droite, et finalement des sources à l'infini qui donnent à la limite des ondes planes.

La vibration scalaire provenant d'une source ponctuelle S_0 étant prise sous la forme $\psi = e^{ik(ct-r)}/r$, l'onde observée au point P est formée d'une onde directe dans le cône géométrique d'éclairement et d'une onde diffractée, soit

$$\Psi(P) = \varepsilon\Psi(P) - \frac{1}{4\pi}\int_C \frac{e^{ik(r_0+r_1)}}{r_0 r_1} \frac{\vec{r}_0 \times \vec{r}_1}{r_0 r_1 + \vec{r}_0 \cdot \vec{r}_1} d\vec{s}, \tag{1}$$

$\varepsilon = 0$ ou 1, suivant que P est situé dans l'ombre géométrique ou dans la zone d'éclairement ; C étant le contour de la surface du trou percé dans l'écran noir qui est ici la fente.



L'onde diffractée seule, au facteur $-1/4\pi$ près, est donc donnée par

$$\int_C = \int_{+\infty}^{-\infty} \text{le long de l'axe } z'z + \int_{-\infty}^{+\infty} \text{le long de l'axe } Z'Z.$$

Pour calculer l'intégrale le long de $z'z$, considérons les axes $Oxyz$ et les coordonnées semi-polaires. Les composantes des vecteurs $\vec{r}_0$, $\vec{r}_1$, $\vec{ds}$, sont :

$$\vec{r}_0(-\rho_0\cos\varphi,\ -\rho_0\sin\varphi,\ z-z_0) \qquad \vec{ds}(0,\ 0,\ -dz).$$
$$\vec{r}_1(-\rho_1,\qquad 0,\qquad z)$$

On fait le changement de variables :

$$z-z_0=\rho_0\,\mathrm{sh}\,\tau_0,$$
$$z=\rho_1\,\mathrm{sh}\,\tau_1,$$

d'où il résulte que

$$r_0=\rho_0\,\mathrm{ch}\,\tau_0,$$
$$r_1=\rho_1\,\mathrm{ch}\,\tau_1.$$

On pose ensuite

$$\mathrm{R}=r_0+r_1. \qquad \tau=\tau_0+\tau_1=\arg\mathrm{sh}\,\frac{z-z_0}{\rho_0}+\arg\mathrm{sh}\,\frac{z}{\rho_1}.$$

L'intégrale le long du bord passant par ω se calcule de la même manière, en considérant le système d'axes $\omega\mathrm{XYZ}$ dans lequel, on a

$$\vec{r}'_0(-\delta_0\cos\Phi,\ -\delta_0\sin\Phi,\ \mathrm{Z}-\mathrm{Z}_0) \qquad \vec{ds}(0,\ 0,\ d\mathrm{Z})$$
$$\vec{r}'_1(-\delta_1,\qquad 0,\qquad \mathrm{Z})$$

et en posant parallèlement :

$$\mathrm{Z}-\mathrm{Z}_0=\delta_0\,\mathrm{sh}\,\tau'_0, \qquad r'_0=\delta_0\,\mathrm{ch}\,\tau'_0,$$
$$\mathrm{Z}=\delta_1\,\mathrm{sh}\,\tau'_1, \qquad r'_1=\delta_1\,\mathrm{ch}\,\tau'_1;$$
$$\mathrm{R}'=r'_0+r'_1,$$
$$\tau'=\tau'_0+\tau'_1=\arg\mathrm{sh}\,\frac{\mathrm{Z}-\mathrm{Z}_0}{\delta_0}+\arg\mathrm{sh}\,\frac{\mathrm{Z}}{\delta_1}$$

Toutes ces transformations conduisent à l'expression suivante de l'onde observée au point P

$$(2)\qquad \Psi(\mathrm{P})=\varepsilon\psi(\mathrm{P})+\frac{1}{4\pi}\left\{\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-ik\mathrm{R}}}{\mathrm{R}}\,\frac{\sin\varphi}{\mathrm{ch}\,\tau+\cos\varphi}\,d\tau+\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-ik\mathrm{R}'}}{\mathrm{R}'}\,\frac{\sin\Phi}{\mathrm{ch}\,\tau'+\cos\Phi}\,d\tau'\right\}.$$

S'il s'agit de sources sphériques isotropes distribuées le long d'une droite passant par S_0 et parallèle aux bords de la fente, il suffira d'intégrer (2) par rapport à z_0. Pour cela, on pose

$$\mathrm{R}^2=\mathrm{R}_0^2+z_0^2; \qquad \mathrm{R}'^2=\mathrm{R}_0'^2+z_0^2.$$

En tenant compte de l'identité

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-ik\sqrt{\mathrm{R}_0^2+z_0^2}}}{\sqrt{\mathrm{R}_0^2+z_0^2}}\,dz_0=2\int_0^{\infty}\frac{e^{-ik\sqrt{\mathrm{R}_0^2+z_0^2}}}{\sqrt{\mathrm{R}_0^2+z_0^2}}\,dz_0=\frac{\pi}{i}\,\mathrm{H}_0^{(2)}(k\mathrm{R}_0),$$

on obtient

$$(3)\qquad \Psi(\mathrm{P})=\varepsilon\psi(\mathrm{P})-\frac{1}{4i}\left\{\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{H}_0^{(2)}(k\mathrm{R}_0)\,\frac{\sin\varphi}{\mathrm{ch}\,\tau+\cos\varphi}\,d\tau+\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{H}_0^{(2)}(k\mathrm{R}'_0)\,\frac{\sin\Phi}{\mathrm{ch}\,\tau'+\cos\Phi}\,d\tau'\right\}.$$

$H_0^{(2)}(kR_0)$ est la fonction de Hankel de deuxième espèce d'ordre zéro ; dans ces formules, on a omis le facteur e^{ikct}.

Lorsque le bord Z'Z s'éloigne à l'infini, il est aisé de voir que les secondes intégrales des formules (2) et (3) tendent vers zéro ; en effet, $\sin\Phi \to 0$; ce qui reste des formules (2) et (3) donne l'onde diffractée par le bord $z'z$ du demi-plan, soit

$$\Psi(P) = \varepsilon\psi(P) + \frac{1}{4\pi}\int_{\infty}^{+\infty} \frac{e^{-ikR}}{R}\,\frac{\sin\varphi}{\operatorname{ch}\tau + \cos\varphi}\,d\tau$$

pour une source ponctuelle, et

$$\Psi(P) = \varepsilon\psi(P) - \frac{1}{4i}\int_{-\infty}^{+\infty} H_0^{(2)}k(R_0)\,\frac{\sin\varphi}{\operatorname{ch}\tau + \cos\varphi}\,d\tau$$

pour des sources distribuées le long d'une droite parallèle au bord du demi-plan.

Si la source ponctuelle S_0 est placée à l'infini, l'onde sphérique e^{-ikr_0}/r_0 devient l'onde plane $e^{-ik(\alpha x+\beta y)}$, α, β, étant les cosinus directeurs de la direction S_0O. Sur le bord du demi-plan, en O, on a $(x, y) = 0$. D'où l'expression suivante de l'onde plane diffractée

$$\Psi(P) = \varepsilon\psi(P) + \frac{1}{4\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ik\rho_1\operatorname{ch}\tau_1}\,\frac{\sin\varphi}{\operatorname{ch}\tau_1 + \cos\varphi}\,d\tau_1. \tag{4}$$

On retrouve ainsi les mêmes formules que celles données par Rubinowicz (1), B. B. Baker et E. T. Copson (2).

Notons que toutes ces expressions sont indépendantes de l'inclinaison du plan sur l'axe Ox, ce qui veut dire que l'onde diffractée est la même pour tous les écrans noirs ayant mêmes bords rectilignes et même ombre géométrique.

(*) Séance du 4 mars 1957.

(1) *Annalen der Phys.*, 53, 1917, p. 257.

(2) *The Mathematical Theory of Huygens Principle*, Oxford, 1953, p. 86 et suiv.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Examen et identification de précipités intergranulaires au microscope électronique, par microfractographie.* Note (*) de MM. **Guy Henry** et **Jean Plateau**, présentée par M. Albert Portevin.

L'examen des surfaces de rupture intergranulaires au microscope électronique permet d'examiner les précipités intergranulaires dans la surface même du joint. Une attaque chimique de la surface de rupture peut être utile pour révéler les contours des précipités. Il est possible d'extraire les précipités intergranulaires dans la réplique elle-même et de les identifier par diffraction électronique.

Les surfaces de rupture peuvent être examinées commodément grâce à la profondeur de champ élevée du microscope électronique, technique à laquelle nous avons donné le nom de microfractographie (1). Des répliques

directes au carbone sont détachées électrolytiquement [2] des surfaces de rupture.

Lorsque la rupture, à basse température, suit les joints de grains, la microfractographie permet d'examiner les précipités intergranulaires dans le joint lui-même. Dans certains cas, cet examen peut se faire de manière satisfaisante sur la réplique de la cassure : c'est ce qui se produit en particulier si les précipités ont dans la direction perpendiculaire au joint une dimension supérieure à quelques centaines d'Angströms, ou bien si le mode de rupture de la matrice et celui de l'interface précipité-matrice présentent des faciès différents.

Le premier cas est illustré par la figure 1 qui représente la surface de rupture intergranulaire obtenue à — 196° C à partir de la sorbite d'un acier autotrempant au Ni-Cr (0,36 % C, 3,2 % Ni, 0,9 % Cr revenu 30 mn à 650° C). Les carbures intergranulaires ont des formes globulaires; à leur niveau la rupture se fait le long de l'interface carbure-ferrite, et ils apparaissent sur la micrographie en relief, ou en creux selon qu'ils sont restés enchâssés, ou non, sur la surface de rupture examinée. La figure 2 correspond à une austénite à 0,48 % C, 12 % Ni, 18,5 % Cr, 1,5 % V qui contient (après un revenu de 24 h à 900° C) un film discontinu de carbures aux joints des grains. La rupture à — 196° C est intergranulaire, et l'on peut distinguer sur la microfractographie les zones où elle a suivi *l'interface carbure-austénite* de celles où elle a emprunté un *clivage* dans le carbure [présence de « rivières » [2] sur la réplique du carbure] et de celles où elle s'est propagée le long du joint entre deux grains d'austénite : dans ces dernières zones, la rupture est ductile et présente le faciès à cupules habituel [2]. Ainsi la différence de faciès de ruptures des divers constituants permet-elle, dans le cas présent, d'en distinguer les contours.

Mais fréquemment, la réplique de la surface de rupture ne montre pas nettement les contours des précipités : il est alors possible de les mettre en évidence par une attaque chimique de la surface de rupture, tout comme on le fait sur des échantillons métallographiques plans et polis. C'est ainsi qu'ont été observés dans un acier à 8 % Ni, 18 % Cr, 0,05 % C, les précipités intergranulaires apparaissant par un revenu de 1 h à 750° C, et qui produisent une fragilité intergranulaire à froid. Les figures 3 et 4 représentent des microfractographies obtenues soit directement sur la surface de rupture, soit après attaque dans un mélange d'acides nitrique et fluorhydrique. De plus une deuxième attaque pratiquée à travers la réplique avant qu'elle ne soit détachée de la surface de l'échantillon (selon une technique analogue à celle décrite par J. C. Fisher pour les répliques au formvar) permet de détacher les précipités et de les observer sur la réplique dans les positions relatives qu'ils occupaient dans le joint de grains. S'ils sont assez minces pour être traversés par les électrons, il est alors

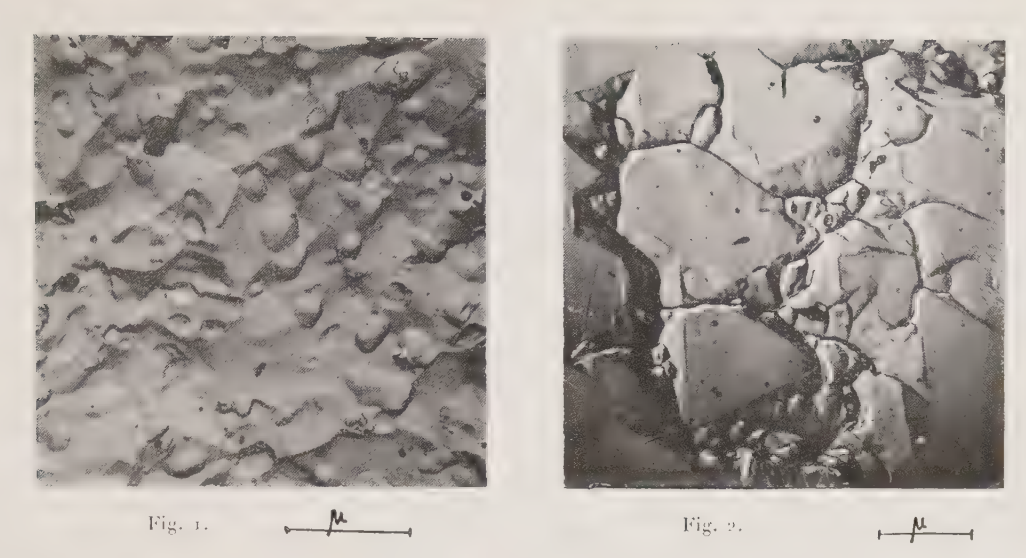
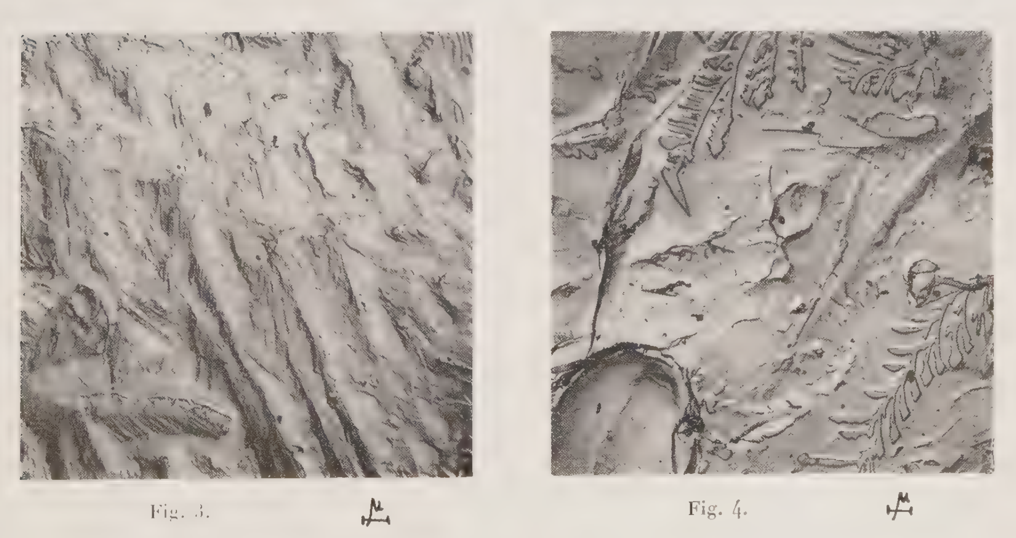


Fig. 1. — Acier à 0,36 % C, 3,2 % Ni, 0,97 % Cr. Revenu 30 mn à 650° C.
Rupture intergranulaire à — 196° C. Microfractographie.

Fig. 2. — Acier à 0,48 % C, 12 % Ni, 18,5 % Cc, 1,5 % V. Revenu 24 h à 900° C.
Rupture intergranulaire à — 196° C. Microfractographie.



Acier 18-8 à 0,055 % C. Revenu 1 h à 750° C.
Rupture intergranulaire à — 196° C. Microfractographies.

Fig. 3. — Sans attaque.

Fig. 4. — Après attaque.

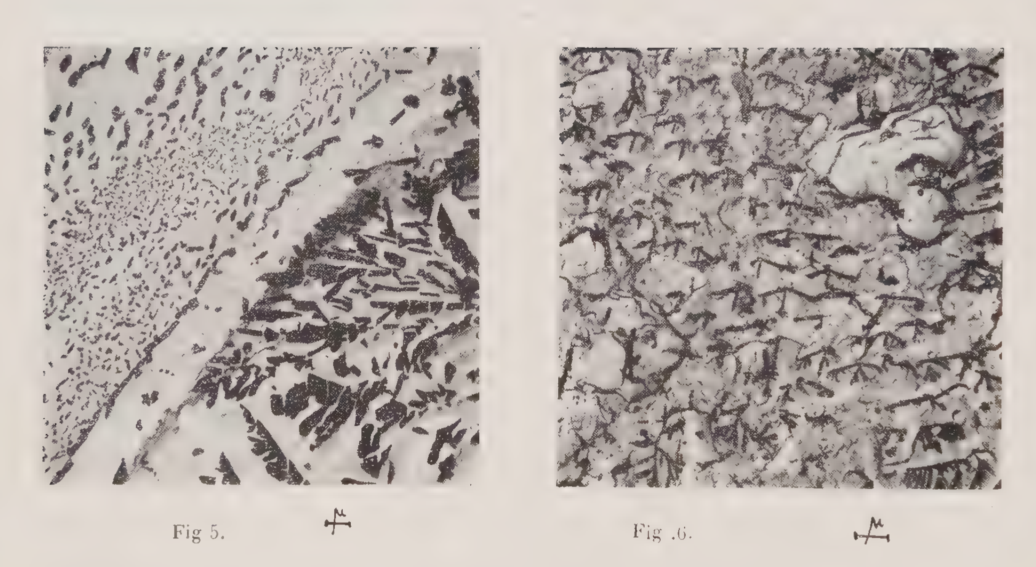


Fig. 5. — Acier 18-8 à 0,055 % C. Revenu 1 h à 750° C. Rupture intergranulaire à —196° C.
Microfractographie après double attaque. Carbures extraits dans la réplique.

Fig. 6. — Acier à 11 % W, 4 % Cr, 1,5 % V, 0,5 % C.
Microfractographie. Carbures extraits dans la réplique.

possible de les identifier par diffraction. Dans le cas de l'acier 18-8 précédent (*fig.* 5) nous avons vérifié que le précipité intergranulaire est constitué de carbure de chrome $Cr_{23}C_6$.

L'application de cette méthode nous a permis de montrer la présence du carbure $M_{23}C_6$ aux joints des grains d'un alliage 80-20 à 0,02 % C ayant subi un revenu de 16 h à 710° et de l'acier 18-12 au vanadium indiqué plus haut (*fig.* 2). Enfin nous avons trouvé du carbure de vanadium aux joints de grains d'un acier rapide 18-4-2 de fabrication industrielle, maintenu 10 mn à 1280° C, puis trempé à l'huile, et d'un acier élaboré dans un four de laboratoire ayant une composition voisine de la matrice de l'acier précédent (11 % W, 4 % Cr, 1,5 % V, 0,5 % C), après un traitement de 24 h à 1200° C puis de 5 mn à 1280° C, suivi d'une trempe à l'huile. Dans ce dernier cas les précipités ont été détachés avec la réplique sans qu'il soit nécessaire d'attaquer l'échantillon (*fig.* 6).

(*) Séance du 4 mars 1957.

(1) C. CRUSSARD, R. BORIONE, J. PLATEAU, Y. MORILLON et F. MARATRAY, *Rev. Métallurgie*, 53, 1956, p. 426.

(2) J. PLATEAU, G. HENRY et C. CRUSSARD, *Rev. Univ. des Mines*, 12, n° 10, 1956, p. 543.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *La mesure directe des moments caractéristiques de la structure de raie en résonance paramagnétique : Balayage sinusoïdal et analyse harmonique du signal.* Note (*) de M. **JACQUES HERVÉ**, présentée par M. Louis de Broglie.

Je propose ici une méthode basée sur l'analyse harmonique pour mesurer directement les moments en résonance paramagnétique. Les notations restent les mêmes que dans une publication précédente (1).

Dans un spectrographe à balayage sinusoïdal, la fréquence du champ radioélectrique (2) est, à l'instant t :

$$f = f_c + \Delta f \sin \Omega t,$$

où f_c est la fréquence centrale, Δf la demi-largeur de balayage et Ω la pulsation de balayage. Le signal d'absorption est (*fig.* 1, *a* et *b*) :

$$\chi_2(f) = \chi_2(f_c + \Delta f \sin \Omega t) = s(t),$$

P. Grivet a proposé de faire l'analyse harmonique de ce signal et montré qu'elle permettrait d'identifier la forme de raie et de déterminer sa largeur (3). Mon but est ici de montrer que les moments sont eux aussi reliés de façon simple aux composantes de Fourier d'un signal.

Premier cas : La raie est assez étroite pour que le balayage couvre toute la partie significative de la courbe (cas de la figure 1). — Le balayage sera centré

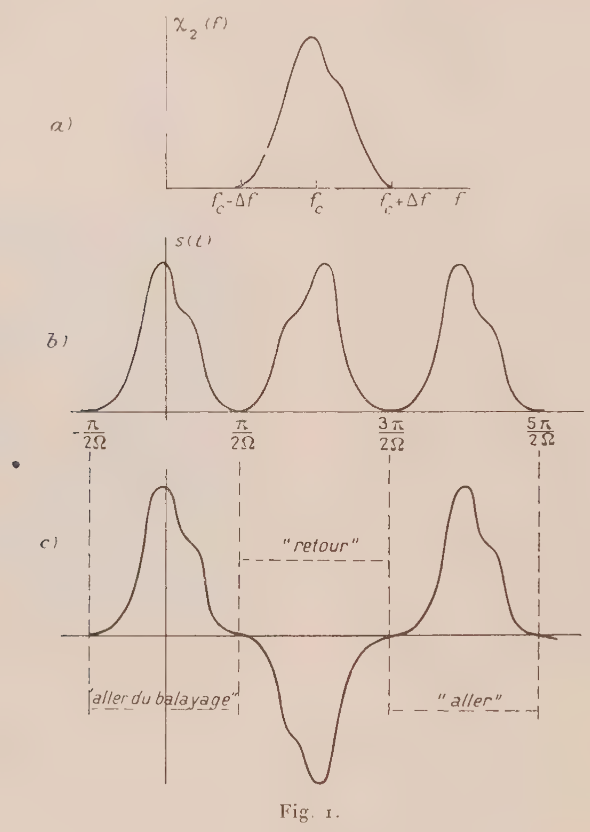


Fig. 1.

(a). Courbe d'absorption $\chi_2(f)$.

(b) et (c). Signaux $s(t)$ et $s_1(t)$ obtenus par balayage sinusoïdal de la courbe (a).

en f_0, fréquence de résonance ($f_c = f_0$); le moment d'ordre n peut s'écrire

$$\overline{(f-f_0)^n} = \frac{M_n}{M_0},$$

avec

$$M_n = \int_{f_0-\Delta f}^{f_0+\Delta f} \chi_2(f)\,(f-f_0)^n\,df = \Omega\,\Delta f^{n+1} \int_{-\frac{\pi}{2\Omega}}^{\frac{\pi}{2\Omega}} s(t) \sin n\Omega t \cos\Omega t\,dt,$$

M_n peut se mettre sous forme d'une combinaison linéaire, soit de

$$a_{2m-1} = \frac{2\Omega}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{2\Omega}}^{\frac{\pi}{2\Omega}} s(t) \cos(2m-1)\Omega t\,dt \qquad \left(m = 1,\ 2,\ \ldots,\ \frac{n+2}{2}\right)$$

si n est pair, soit de

$$b_{2m} = \frac{2\Omega}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{2\Omega}}^{\frac{\pi}{2\Omega}} s(t) \sin 2m\Omega t \, dt \qquad \left(m = 1, 2, \ldots, \frac{n+1}{2}\right)$$

si n est impair.

Par exemple

$$M_0 = \frac{\pi}{2} \Delta f a_1,$$

$$M_1 = \frac{\pi}{4} \Delta f^2 b_2,$$

$$M_2 = \frac{\pi}{8} \Delta f^3 (a_1 - a_3),$$

$$M_3 = \frac{\pi}{16} \Delta f^4 (2b_2 - b_4),$$

$$M_4 = \frac{\pi}{32} \Delta f^5 (2a_1 - 3a_3 + a_5).$$

Les intégrales a_{2m-1} et b_{2m} ressemblent aux composantes de Fourier du signal $s(t)$, mais l'intervalle d'intégration ne couvre qu'une demi-période. Nous étendrons cet intervalle en utilisant

$$s\left(\frac{\pi}{\Omega} - t\right) = s(t) \quad (\textit{fig. } 1b).$$

Les intégrales a_{2m-1} et b_{2m} deviennent

$$a_{2m-1} = \frac{\Omega}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{2\Omega}}^{\frac{3\pi}{2\Omega}} s_1(t) \cos(2m-1)\Omega t \, dt,$$

$$b_{2m} = \frac{\Omega}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{2\Omega}}^{\frac{3\pi}{2\Omega}} s_1(t) \sin 2m\Omega t \, dt,$$

où $s_1(t) = s(t)$ pendant toute demi-période « aller » du balayage

$$\left(k - \frac{1}{2}\right)\pi < \Omega t < \left(k + \frac{1}{2}\right)\pi$$

et $s_1(t) = -s(t)$ pendant toute demi-période « retour » du balayage

$$\left(k + \frac{1}{2}\right)\pi < \Omega t < \left(k + \frac{3}{2}\right)\pi \quad (\textit{fig. } 1c).$$

a_{2m-1} et b_{2m} sont ainsi les composantes de Fourier du signal $s_1(t)$ [les composantes a_{2m} et b_{2m-1} sont nulles puisque $s_1[(\pi/\Omega) - t] = -s_1(t)$].

En définitive la mesure des moments est ramenée aux deux opérations suivantes :

1. Réalisation de $s_1(t)$ par un commutateur-inverseur;

2. Analyse harmonique de $s_1(t)$. Si la raie est symétrique les composantes b sont nulles.

Deuxième cas : La raie est trop large pour que le balayage couvre toute la partie significative de la courbe d'absorption. — Le balayage ne couvre qu'un segment $(f_c - \Delta f < f < f_c + \Delta f)$ de la courbe (*fig.* 2). En appliquant la

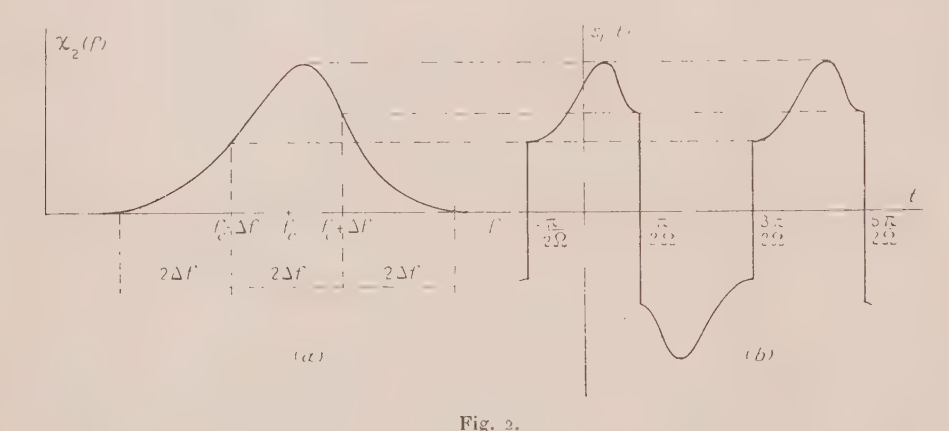


Fig. 2.

(a). La raie est décomposée en trois segments adjacents qui seront balayés sucessivement.
(b). Signal $s_1(t)$ obtenu par balayage du deuxième segment.

méthode précédente à ce segment de courbe on déterminera sa contribution au moment global de la courbe. Ce moment global s'obtiendra en sommant les contributions de segments adjacents que l'on balaiera successivement.

(*) Séance du 4 mars 1957.

(1) J. Hervé, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 000.

(2) L'exposé qui va suivre reste naturellement valable aux notations près lorsque c'est le champ magnétique statique et non la fréquence du champ radioélectrique qui varie.

(3) P. Grivet, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 397.

SPECTROSCOPIE. — *Étude qualitative du spectre transmis par des lames minces de* CuI *à* 77°K, *en fonction de leur épaisseur*. Note (*) de MM. **Serge Nikitine** et **René Reiss**, présentée par M. Jean Cabannes.

Des lames minces de CuI d'épaisseur variable de quelques microns à 0,05 μ ont été étudiées à 77°K par transmission. Cette étude montre que pour les faibles épaisseurs, le spectre d'absorption se réduit à quelques raies fines que nous suggérons d'appeler « raies ultimes », alors que le spectre continu disparaît.

Conformément aux théories admises, le spectre d'absorption d'un cristal ionique pur doit se composer d'une bande large s'étendant à l'ultraviolet et limitée par un palier de plus grande longueur d'onde et de raies spectrales

fines formant des séries convergeant vers la limite du spectre continu, du côté des grandes longueurs d'onde. Le spectre continu est attribué aux transitions de la bande de valence à la bande de conduction et devrait être large et très intense. Les raies d'absorption sont attribuées à des transitions vers des niveaux excitoniques.

Ces prévisions semblaient être en accord avec ce que l'on observe avec des lames cristallines relativement épaisses aux basses températures. Mais, pour ces lames la structure du spectre continu ne peut pas être étudiée à cause d'une absorption trop élevée. Nous avons étudié des lames de diverses épaisseurs décroissantes; les lames les plus épaisses étaient obtenues par fusion, les lames minces étaient obtenues par sublimation. L'étude expérimentale a été faite sur CuI principalement, mais des résultats analogues ont été obtenus pour un grand nombre de substances. Les spectres ont été étudiés à 77°K. On notera qu'à cette température, les raies d'exciton sont floues et ne ressortent pas toutes dans le spectre d'absorption.

La figure 1 représente les spectres d'absorption obtenus avec des lames de CuI à 77° K de diverses épaisseurs. Les spectres *a* et *b* concernent des lames épaisses fondues entre deux lamelles de verre. Leur épaisseur est de l'ordre de 5 à 10 μ. Le spectre *a* présente un bord d'absorption débutant vers 4115 Å.

La raie qui apparaît en *b* correspond au doublet 4106-4102 Å observé à 4° K; elle est suivie d'un bord d'absorption vers 4090° A. Les spectres *c* et *d* ont été obtenus avec des lames sublimées dont l'épaisseur, de l'ordre de 3 à 5 μ n'a pu être évaluée par interférométrie. Ils présentent tous deux un bord d'absorption débutant vers 4084 Å pour *c* et 4077 Å pour *d*. Les raies observées à 4° K [4106 et 4093 Å pour la lame *c*, 4106, 4093 et 4079 Å pour la lame *d*] ne ressortent pas nettement. La photographie *e* donne le spectre obtenu avec une lame de 2,3 μ d'épaisseur, mais avec un temps de pose beaucoup plus long que pour les autres spectres. Un raie large apparaît alors de 4036 à 4067 Å, suivie d'un minimum d'absorption vers 4032 Å et d'un fond continu. Cette lame a, par ailleurs, déjà été étudiée au point de vue absorption à 4° K (1) émission à 77 et à 4° K (2) et réflexion (3). Les spectres *f*, *g*, *h*, *i*, *j*, correspondant à des lames d'épaisseur décroissante de 1 à 0,05 μ, montrent comment la raie large obtenue en *e* s'amincit et présente une structure fine composée de deux raies $\lambda = 4051$ et 4066 Å, la première étant plus large et plus intense que la seconde. On voit aussi comment le spectre continu s'évanouit peu à peu, en laissant apparaître en *g* une raie d'absorption nouvelle $\lambda = 3992$ A, mais de très faible intensité. La lame *i* a été étudiée également à l'aide d'un spectrographe ultraviolet; elle présente, outre les raies 4051 et 4066 Å, la raie d'absorption $\lambda = 3355$ Å déjà signalée (4). Aucun fond continu d'absorption n'apparaît dans la limite de transparence du verre.

On voit que le résultat de cette étude est contraire aux conclusions que l'on peut tirer de la théorie des bandes. En effet, pour des lames de faibles épais-

seurs, la bande large d'absorption continue disparaît complètement et l'absorption se réduit à deux raies dans le visible et une dans l'ultraviolet. Elles sont étroites déjà à 77° K. Les deux raies dans le visible se trouvent à la limite de la convergence de la série des raies d'exciton. Nous les appellerons (ainsi que la raie ultraviolette) *raies ultimes*. Il n'est pas possible de se rendre compte si la raie ultraviolette est également accompagnée à plus grande épaisseur, par d'autres raies d'exciton, car l'absorption continue empêche leur étude aux plus fortes épaisseurs.

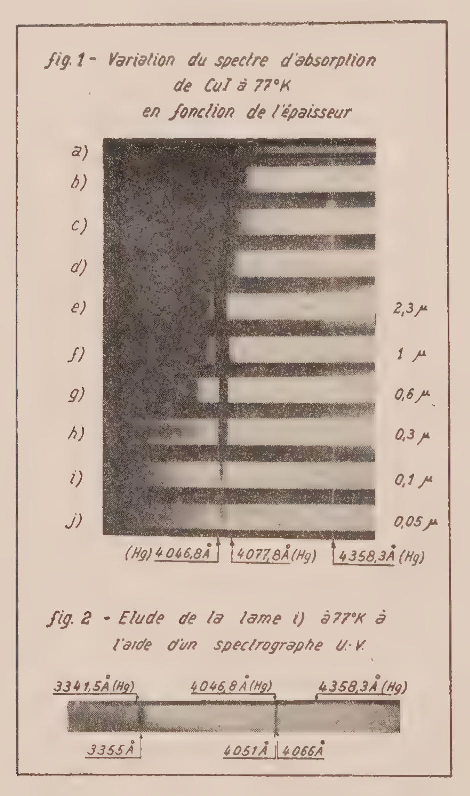


fig. 1 - Variation du spectre d'absorption de CuI à 77°K en fonction de l'épaisseur

fig. 2 - Etude de la lame i) à 77°K à l'aide d'un spectrographe U.V.

Deux interprétations différentes peuvent être avancées semble-t-il.

1° En admettant que la loi de Lambert s'applique pour toutes les épaisseurs envisagées, on doit conclure que les spectres des lames épaisses possèdent la même structure que celui des lames minces et que l'absorption continue que l'on observe est faible, par rapport à l'absorption des raies ultimes; les coefficients d'absorption sont probablement inférieurs dans un rapport de l'ordre de 1 à 100. On doit alors admettre que les transitions vers des niveaux excitoniques (ou analogues) des raies ultimes sont de loin plus probables que les transitions entre les niveaux des bandes de valence et de conduction (à moins de mettre en doute les propriétés admises de celles-ci). Cette conclusion est très inattendue et conduit à croire que notre compréhension théorique du spectre d'absorption est très imparfaite.

2° On peut se demander aussi si la loi de Lambert s'applique encore aux faibles épaisseurs des films polycristallins. Il est certain que des épaisseurs limites à l'application de la loi de Lambert doivent exister et l'on pourrait se demander si elles ne sont pas atteintes dans nos expériences. En effet, le volume occupé par un exciton dans un milieu d'indice n est en rapport avec le diamètre de l'orbite de Bohr de l'état correspondant. Or, pour $n = 3$, on a approximativement $D_{exc} \approx 10 k^2\, 10^{-8}$ cm, où k est le nombre quantique. Ainsi, pour $k = 7$, $D_{exc}^{(7)} \approx 500$ Å, valeur comparable avec l'épaisseur de certains de nos films. Or, nous avons observé dans différents cas, des raies d'exciton correspondant à $k = 7$. On pourrait alors se demander si le spectre continu ne disparaît pas pour de faibles épaisseurs des films, à cause du fait que l'électron reste toujours lié à la lacune d'électron aux distances compatibles avec l'épaisseur du film. Si ces considérations devaient être correctes, elles permettraient une évaluation assez inattendue des dimensions des excitons. Il est toutefois à noter que nos observations sur les rayons manquants ([3]) et d'autres expériences en cours donnent des indications qui seraient plutôt en faveur de la première interprétation.

Quelle que soit l'interprétation qui devra finalement être retenue, il est certain que ces expériences conduisent à un aspect inattendu de la question.

(*) Séance du 25 février 1957.

([1]) S. Nikitine, R. Reiss et G. Perny, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2540.

([2]) R. Reiss, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 902; S. Nikitine et R. Reiss, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 1017.

([3]) S. Nikitine et R. Reiss, lettre à la rédaction à paraître au *Journal de Physique*, janvier 1957.

([4]) S. Nikitine et R. Reiss, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1003.

EFFET RAMAN. — *Vibrations des ions hexahydratés* $M(H_2O)_6$ *dans les cristaux des sulfates orthorhombiques à sept molécules d'eau.* Note (*) de M. **Robert Lafont**, présentée par Jean Cabannes.

Le calcul des fréquences fondamentales de l'octaèdre régulier XY_6 et l'identification de la vibration totalement symétrique des ions hydratés $Mg(H_2O)_6$ et $Zn(H_2O)_6$, permet d'attribuer à ces ions les fréquences observées entre 200 et 400 cm^{-1} dans les spectres Raman des monocristaux de $SO_4Mg(H_2O)_7$ et $SO_4Zn(H_2O)_7$.

1. Les rayons X ont montré ([1]) l'existence, dans les sulfates orthorhombiques de la série magnésienne, de l'ion hydraté $M(H_2O)_6$, M désignant le métal. Cet ion a dans la maille la forme d'un octaèdre que l'on peut considérer comme régulier pour le calcul approché de ses vibrations fondamentales. L'octaèdre régulier XY_6 appartient au groupe Oh et a six vibrations fondamentales (ν_1 à ν_6) dont trois seulement ν_1, ν_2, ν_3 (de types respectifs A_{1g}, E_g, F_{2g}) sont actives en effet Raman.

J. P. Mathieu [2] a calculé la fréquence de la vibration totalement symétrique ν_1 dans le cas particulier de l'ion hydraté $Mg(H_2O)_6$ et a trouvé la valeur $\nu_1 = 381$ cm^{-1}. Cette fréquence est d'ailleurs trouvée expérimentalement (J. P. Mathieu, *loc. cit.*) avec des valeurs très peu modifiées par la nature du métal M, sous forme d'une raie polarisée, large et forte, dans les spectres Raman de plusieurs cristaux comportant l'ion hexahydraté $M(H_2O)_6$, ainsi d'ailleurs que dans les solutions de ces corps.

Résultats expérimentaux. — Nous avons trouvé [3] dans nos spectres Raman de basse fréquence des monocristaux de $SO_4Mg(H_2O)_7$ et $SO_4Zn(H_2O)_7$, la fréquence ν_1 de l'ion hexahydraté à 370 cm^{-1} pour le sulfate de Mg et à 394 cm^{-1} pour le sulfate de Zn, sous forme d'une raie forte de type A_1, ce qui est bien conforme aux conclusions de J. P. Mathieu. Ces raies sont accompagnées sur nos clichés dans la région 200-400 cm^{-1}, de spectres présentant beaucoup d'analogies d'un cristal à l'autre, en fréquences et en intensités, dont le tableau I donne le détail :

TABLEAU I.

Types.	A_1.	B_1.	B_2.	B_3.	Moyenne des fréquences.
SO_4Mg..........	370	–	–	–	370
	208	191	201	219	205
	238	247 (?)	253	294	258
SO_4Zn...........	394	–	–	–	394
	205 ; 190	192	193	218	200
	226 ; 239	244	241	?	239 ou 252 (*)

(*) Si l'on admet l'existence d'une raie B_3, trop faible pour apparaître, et correspondant à B_3 (294) de SO_4Mg.

L'ordre de grandeur de ces fréquences incite à penser que celles-ci pourraient dériver des deux autres vibrations ν_2 et ν_3 de l'octaèdre.

2. Eucken et Sauter [4] ont calculé les six fréquences fondamentales de l'octaèdre régulier XY_6. Le calcul basé sur l'hypothèse très générale de forces centrales dérivant d'un potentiel donne six relations où interviennent sept constantes de force. Nous avons déduit des équations ainsi établies la relation $\nu_3^2/(\nu_1^2 - \nu_2^2) = 2/3$ qui permet de calculer une de ces trois fréquences en fonction des deux autres, par exemple en fonction de ν_1 et ν_2.

En prenant

$$\left.\begin{array}{ll} \text{pour } Mg(H_2O)_6 : & \nu_2 = 205 \text{ cm}^{-1} \\ \text{» } Zn(H_2O)_6 : & \nu_2 = 200 \text{ cm}^{-1} \end{array}\right\} \text{(valeurs moyennes)},$$

on trouve pour ν_3 les valeurs données dans le tableau II (en cm^{-1}).

L'accord avec l'expérience peut être considéré comme très satisfaisant, particulièrement pour $Mg(H_2O)_6$, surtout si l'on tient compte du fait qu'il est

impossible de prévoir l'effet de l'anharmonicité des vibrations. Aussi pouvons-nous considérer les fréquences de la région 200-400 cm^{-1} comme dérivant des vibrations fondamentales de l'octaèdre $M(H_2O)_6$.

Tableau II.

	ν_1 exp.	ν_2 exp.	ν calc.	ν exp.	ν_4 calculées	ν_5 calculées	ν_6 calculées	q/e calc. ([5]).
$Mg(H_2O)_6$.......	370	205	251	258	134	269	499	1,07
$Zn(H_2O)_6$.......	394	200	276	239 (ou 252)	276	148	275	1,29

3. En supposant que les forces agissant entre les atomes soient des forces de Coulomb, Eucken et Sauter ont donné les expressions de six constantes, sur les sept introduites, en fonction de la quantité $\varepsilon = q^2/R_0^3$ (q étant la charge des atomes extérieurs de l'octaèdre et R_0 la distance de ces atomes à l'atome central).

Dans ces conditions, à partir des valeurs expérimentales des deux fréquences ν_1 et ν_2, il nous a été possible de calculer (tableau II) les valeurs des trois fréquences ν_4, ν_5 et ν_6 actives en absorption infrarouge, ainsi que celle de la quantité $\varepsilon = q^2/R_0^3$ dont on déduit le rapport q/e (e charge de l'électron).

L'absence de données expérimentales sur l'absorption infrarouge de nos cristaux, ne permet pas de vérifier les conclusions relatives à ν_4, ν_5 et ν_6.

Mais il convient de noter que la charge calculée q des molécules d'eau est très voisine de la charge élémentaire e ([5]). Ce résultat est en bon accord avec le modèle de la molécule d'eau de Bernal et Fowler ([6]); il confirme la nature électrostatique des forces liant les molécules d'eau dans les cristaux ioniques.

Inversement, en admettant pour le rapport q/e la valeur 1, on peut calculer les deux fréquences ν_2 et ν_3 actives en effet Raman, à partir de *la seule fréquence* ν_1. Les valeurs calculées présentent une bonne concordance avec l'expérience. Cette concordance est améliorée encore en prenant pour masse m_1 la valeur 16/N.

(*) Séance du 25 février 1957.

(1) Beevers et Schwartz, *Z. Krist.*, 1935, p. 163.

(2) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 896.

(3) *Voir* les conditions expérimentales et les notations adoptées, dans les mémoires : Bouhet-Lafont, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1263; Bouhet-Lafont, *J. Chim. phys.*, **46**, 1949, p. 66.

(4) *Z. phys. Chem.*, **26**, p. 463.

(5) Les valeurs du rapport q/e deviennent respectivement 1,01 et 1,15 si l'on prend pour masse m_1 des atomes extérieurs de l'octaèdre non la masse (18/N) de la molécule d'eau, mais celle (16/N) de l'atome d'oxygène (cas des hydrogènes « en pont » ne participant pas directement aux vibrations de l'octaèdre).

(6) *J. Chem. Phys.*, 1933, p. 515.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur les moments magnétiques et quadrupolaires et les transitions électromagnétiques dans le modèle collectif.* Note (*) de M. **Jean Yoccoz**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Dans le cas de fortes déformations, on peut décrire le mouvement de rotation du noyau par la fonction d'onde (1), (2), (3)

$$\Phi_{I}^{M}(x)=\int \mathcal{D}_{MK}^{*I}(R)\,\Phi^{K}(x')\,dR,$$

R étant la rotation qui permet de passer du système du laboratoire au système d'axes intrinsèques et $\Phi^{K}(x')$ la fonction d'onde du modèle en couches dans ce dernier système. On suppose ici une déformation axiale, I, K, M sont les quantités introduites par A. Bohr et B. Mottelson (4). On considérera ici le cas $K \neq 1/2$. La valeur moyenne d'un opérateur tensoriel $T_{j\mu}(x)$ s'écrit

$$\langle T_{j\mu}\rangle=\frac{\langle \Phi_{I}^{M}\,|\,T_{j\mu}\,|\,\Phi_{I}^{M}\rangle}{\langle \Phi_{I}^{M}\,|\,\Phi_{I}^{M}\rangle}$$

$$=\langle IjM\mu\,|\,IjIM\rangle\sum_{\nu,\,\mu'}\langle IjIK\,|\,Ij\nu\mu'\rangle\,\frac{\displaystyle\int \sin\beta\,d\beta\,dx''\,d_{K\nu}^{I}(\beta)\,\overset{\star}{\Phi}{}^{K}(x'')\,T_{j\mu'}(x'')\,e^{iJ''_{y}\beta}\,\Phi^{K}(x'')}{\displaystyle\int \sin\beta\,d\beta\,dx''\,d_{KK}^{I}(\beta)\,\overset{\star}{\Phi}{}^{K}(x'')\,e^{iJ''_{y}\beta}\,\Phi^{K}(x'')}$$

$d_{mm'}^{I}$ est l'élément de matrice réduit de E. P. Wigner (5).

On utilisera les trois approximations suivantes, essentiellement équivalentes à une intégration par la méthode du col, et qui peuvent se justifier comme dans (1).

1° $N(\beta)=\int \Phi^{K}(x'')\,e^{iJ''_{y}\beta}\,\Phi^{K}(x'')\,dx''$ est une fonction présentant un maximum très aigu pour $\beta=0$:

$$N(\beta)=\simeq e^{-B\beta^{2}}. \qquad (1)$$

2° $O(\beta)=\int \overset{\star}{\Phi}{}^{K}(x'')\,O\,e^{iJ''_{y}\beta}\,\Phi^{K}(x'')\,dx''=N(\beta)[O_{0}+O_{1}\beta+\ldots]$ (2) où O est un opérateur somme d'opérateurs n'agissant que sur une ou deux particules. Le développement précédent, par intégration, sera transformé en un développement rapidement convergent en $1/B$.

3° Il sera toujours possible de ne garder, dans $d_{mm}^{I}(\beta)$, que le terme de plus bas degré en β.

Dans l'état (I, M, K), le moment magnétique s'écrit alors, en négligeant une contribution M_{x} de l'ordre de $1/B$ par rapport aux suivantes :

$$\langle M_{z}\rangle=\frac{I(I+1)-K^{2}}{I+1}\,g_{R}+\frac{K^{2}}{I+1}\,g_{K}, \qquad (3)$$

avec

$$g_K = \frac{1}{2K} \frac{\int \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2I} \overset{\star}{\Phi}^K(x'') \left[e^{iJ''_y\beta} M''_z + M''_z e^{iJ''_y\beta} \right] \Phi^K(x'')\, dx'' \sin\beta\, d\beta}{\int \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2I} \overset{\star}{\Phi}^K(x'')\, e^{iJ''_y\beta} \Phi^K(x'')\, dx'' \sin\beta\, d\beta}.$$

$$g_R = \frac{\int \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2I-1} \sin\frac{\beta}{2}\, \overset{\star}{\Phi}^K(x'') \left[-iM''_y\, e^{iJ''_y\beta} \right] \Phi^K(x'')\, dx'' \sin\beta\, d\beta}{\int \left(\frac{\beta}{2}\right)^{2I} \overset{\star}{\Phi}^K(x'')\, e^{iJ''_y\beta} \Phi^K(x'')\, dx'' \sin\beta\, d\beta}.$$

La formule (3) est identique à celle donnée par Bohr et Mottelson. De même on peut montrer que les formules générales données par ces auteurs et reliant moments quadrupolaires intrinsèques, g_K et g_R aux éléments de matrice réduits pour les transitions électromagnétiques E_2 et M_1 sont encore valables dans notre modèle. Le caractère essentiel de ce dernier est de permettre d'évaluer g_R comme il a permis d'évaluer le moment d'inertie. (6) montre que g_R est le facteur gyromagnétique correspondant à une rotation autour d'un axe perpendiculaire à l'axe de symétrie. En utilisant (1) et (2), on trouve, au premier ordre en $1/B$ [$B \sim \langle J_y^2 \rangle/2$, de l'ordre de 40]

$$g_K \sim \frac{1}{K} \langle M_z \rangle; \qquad g_R = \frac{\langle J_y M_y \rangle}{\langle J_y^2 \rangle},$$

les éléments de matrice indiqués ci-dessus étant pris par rapport à Φ^K. g_R étant un facteur collectif, est peu sensible au caractère pair-pair ou pair-impair des noyaux. Des calculs ont été faits.

a. en prenant un potentiel harmonique déformé comme dans (1). Pour des noyaux de masse ~ 160,

$$g_R \simeq 0{,}37;$$

b. en prenant les fonctions d'onde de Nilsson ([6]) qui permettent une prévision plus exacte de la succession des niveaux pour Φ^k.

La deuxième représentation [Appendice A de ([6])] a été utilisée, mais la contribution des opérateurs f_+ et f_- a été évaluée pour un puits de potentiel harmonique seulement, puisque cette contribution : *a.* est relativement faible sans être négligeable; *b.* ne fait pas intervenir de spins; *c.* est relativement insensible à l'ordre des niveaux parceque intéressant plusieurs couches N. Elle est de l'ordre de 15 pour $\langle J_y^2 \rangle$ (en unités h^2) et 5 pour $\langle J_y M_y \rangle$. Le choix $\mu = 0{,}55$ ou $0{,}45$ pour la couche $N = 4$ des protons n'altère les résultats finaux que de quelques pour cent. Les moments magnétiques liés aux spins n'interviennent pratiquement pas ($\langle J_y M_y \rangle_p \simeq \langle J_y^2 \rangle_p$; $\langle J_y M_y \rangle_n \simeq 0$, les indices p et n indiquant que les moyennes intéressent les protons et les neutrons respectivement), et le moment magnétique est essentiellement dû à un transport de charge. Finalement, pour $\eta = 6$ [$\beta \sim 0{,}3$], on trouve des valeurs de g_R diminuant graduellement de 0,36 à 0,30 pour des noyaux de masse A croissant

de 150 à 170, et tombant (après le passage par ^{171}Yb $K = 1/2$) à une valeur voisine, ou inférieure, à 0,20. La valeur de g_R obtenue est inférieure à la valeur avancée par Bohr et Mottelson [$g_R \sim 0,4 = Z/A$] parce qu'ici

$$g_R \sim \frac{\langle J_y^2 \rangle_p}{\langle J_y^2 \rangle_p + \langle J_y^2 \rangle_n} \quad \text{et} \quad \frac{\langle J_y^2 \rangle_p}{\langle J_y^2 \rangle_n} < \frac{Z}{N}$$

parce que les neutrons occupent des états de moments angulaires plus élevés en moyenne. La diminution de g_R à mesure que Z passe de 60 à 70 est liée au fait que ce passage correspond essentiellement à un remplissage de la couche $N = 4[\langle J_y^2 \rangle_p \to 0]$. Le saut pour ^{171}Yb est dû à une grande augmentation de $\langle J_y^2 \rangle_n$. Les résultats expérimentaux sont encore incertains (N. P. Heydenburg, G. N. Temmer [7]). Pour neuf nuclides dans cette région, ils donnent quatre valeurs voisines de 0,4 et 5 de l'ordre de 0,2. Il ne semble pas possible de reproduire, dans notre modèle, les larges fluctuations de g_R observées par ces auteurs. Blin-Stoyle [8], d'autre part, donne pour g_R (^{181}Ta) une valeur 0,19-0,32 en accord avec notre théorie.

(*) Séance du 11 février 1957.
(1) J. Yoccoz, *Thèse*, Paris, 1956.
(2) R. Peierls et J. Yoccoz (sous presse).
(3) J. Yoccoz, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 517.
(4) *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 27, n° 16, 1953.
(5) *Gruppentheorie*, 1931.
(6) *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 29, n° 16, 1955
(7) *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 981.
(8) *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 75.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la relation parcours-énergie des ions* ^7Li *dans les émulsions nucléaires Ilford* C_2. Note (*) de M. **Jean-Pierre Lonchamp**, transmise par M. Fréderic Joliot.

Les particules provenant de la réaction du Be bombardé par des α de 375 MeV sont triées magnétiquement et reçues dans des émulsions C_2 placées à différentes valeurs de Hρ. Le groupe ^7Li est identifiable, son énergie se déduit de celle des protons de même Hρ. Six points de la courbe parcours-énergie de ^7Li sont déterminés. On discute l'ensemble de la courbe à la lumière des plus récentes mesures.

Les particules provenant de la réaction du Be bombardé par des α de 375 MeV sont triées magnétiquement et reçues dans des émulsions nucléaires Ilford C_2 placées à différentes valeurs de Hρ suivant un dispositif dû à Barkas [1]. Les énergies des particules sont déterminées à partir de celles des protons enregistrés par l'émulsion dont on mesure les parcours. On s'est servi de la courbe classique Parcours-Énergie des protons [2], [3], [4]. Pour une même valeur de Hρ, on mesure la longueur de toutes les traces. Ce spectre

fait apparaître les groupes ${}^1_1H$; ${}^2_1H$; ${}^3_2He$; ${}^4_2He$; ${}^3_1H$; ${}^6Li + {}^7Be + {}^8B$; ${}^7_3Li$, etc. Les variations des longueurs moyennes des groupes ${}^1_1H$ et ${}^7_3Li$ en fonction du $H\rho$ peuvent être déterminées avec une précision très satisfaisante sur deux plaques. Le détail des mesures sera publié ailleurs. Nous avons déterminé ainsi six points de la courbe Parcours-Énergie des ions ${}^7_3Li$.

Énergie (MeV).	Parcours (μ).	Énergie (MeV).	Parcours (μ).
25,22 ± 0,1	80,76 ± 0,8	9,55 ± 0,04	20,34 ± 0,25
24,56 ± 0,1	77,4 ± 0,8	9,29 ± 0,04	19,48 ± 0,25
23,94 ± 0,1	74,4 ± 0,7	9,02 ± 0,04	18,74 ± 0,25

Soit un ion de charge Z, de masse M; R_v son parcours pour une vitesse initiale v. Soit $R_{p,v}$ le parcours d'un proton de même vitesse initiale. On a la relation $R_v = R_{p,v} M/M_p Z^2 + C$. La constante C est indépendante de v pour toute vitesse supérieure à celle où la charge effective cesse d'être égale à la charge nucléaire. En dessous de cette valeur C est une fonction lentement décroissante lorsque la vitesse décroit. La comparaison des parcours en vue du calcul de C doit se faire pour des émulsions de même pouvoir d'arrêt c'est-à-dire de même densité. La courbe classique parcours-énergie des protons est valable pour une densité dont la valeur est encore controversée. La densité des émulsions utilisées pour ce travail ne nous est pas connue. Fort heureusement le calcul montre que dans le cas de nos mesures, par un effet de compensation, la valeur de C n'est pratiquement pas affectée par une variation de densité.

Dans le domaine d'énergie supérieur à 9 MeV on obtient une valeur moyenne $C = 2,9\ \mu$. La constante C s'obtenant par la différence de deux termes relativement grands par rapport à sa valeur est accompagnée d'une marge d'incertitude assez considérable en valeur relative, de l'ordre de 1 μ. D'autres auteurs ont déterminé des points expérimentaux de la courbe parcours-énergie du lithium. Barkas [5] donne cinq points de ${}^8_3Li$ entre 4 et 22,4 MeV la valeur de C que l'on en déduit varie de 2,9 à 4,4 μ, cette variation assez grande peut être due à un effet de densité. Les points de Gilbert [6], d'Armstrong, Frye [7] couvrent un domaine d'énergie plus bas.

Rappelons les études semi-théoriques de Wilkins [8], Lonchamp [9], Livesey [10]; avec les données actuellement à notre disposition il est possible de tracer une courbe parcours-énergie des ions ${}^7_3Li$ et, partant, de tous les ions Li. Cette courbe est valable pour des émulsions Ilford C_2 d'une densité correspondant à la validité de la courbe classique des protons. Pour les énergies supérieures à 9 MeV la courbe se déduit de celle des protons en utilisant la valeur $C = 2,9\ \mu$.

En dessous de notre dernier point expérimental nous extrapolons la courbe en nous servant :

a. d'un point déduit des mesures de Gilbert [6] en accord avec les mesures

de Armstrong-Frye (7). Transformé en ^{7}Li ce point est E = 3,73 MeV, R = 7,4 μ. La constante C relative à ce point est de 2,65 μ. Comme critère d'extrapolation nous utilisons l'hypothèse qu'entre 9 et 3,7 MeV la constante C diminue proportionnellement à la vitesse de 2,9 à 2,65 μ;

b. du point ^{7}Li de Cüer-Lonchamp (11) : E = 0,84 MeV, R = 2,04 μ obtenu par la réaction $^{10}B(n\alpha)\,^{7}Li$. Ce dernier point peut difficilement être remis en question malgré quelques difficultés de discrimination.

C'est en dessous de 3 MeV que les divergences entre les courbes proposées sont les plus sérieuses. Dans un travail récent Livesey (12) en étudiant les photodésintégrations des éléments légers contenus dans l'émulsion a pu obtenir un grand nombre de points ^{7}Li dans la région particulièrement intéressante entre 3 et 10 μ. Il en déduit une relation parcours-énergie en parfait accord avec notre point à 0,84 MeV. Il semble intéressant de relever que les parcours obtenus à partir de ^{8}Li semblent systématiquement supérieurs à ceux obtenus à partir de ^{7}Li ou ^{6}Li. Des mesures sont en cours pour élucider ce dernier point.

Relation parcours-énergie de ^{7}Li *dans une émulsion Ilford* C_2.

Énergie (MeV).	Parcours (μ).	Énergie (MeV).	Parcours (μ).	Énergie (MeV).	Parcours (μ).
0,84........	2,0	9,55.......	20,3	31,1........	113
1,90........	4,0	11,0........	24,1	41,2........	178
3,00........	6,0	13,0........	30,3	49,2........	239
3,73........	7,4	15,6........	38,9	58,3........	317
4,40........	8,55	18,4........	49,9	69,6........	429
5,39........	10,40	20,9........	60,35	82,4........	572
6,23........	12,1	24,6........	77,4	93,5........	710
7,63,.......	15,3	26,1........	85,0	98,5........	778
9,02........	18,7				

(*) Séance du 25 février 1957.

(1) Barkas et Bowker, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 207.
(2) Cuer-Jung, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 52.
(3) Barkas-Young, *U. C. R. L.*, 2589 Rev.
(4) Vigneron, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 145.
(5) *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 1019.
(6) *U. C. R. L.*, 2771, 1954.
(7) *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 335.
(8) *J. J. Reports, A. E. R. E.*, G/R, 664, Harwell, 1951.
(9) *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 89.
(10) *Canad. J. Phys.*, 34, 1956, p. 200.
(11) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1824.
(12) *Canad. J. Phys.*, 34, 1956, p. 219.

(*Laboratoire de Physique corpusculaire, Strasbourg.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la préparation d'émulsions photographiques « nucléaires » au chlorure d'argent.* Note de MM. **Henri Gauvin** et **Wilfrid Sebaoun**, tranmise par M. Frédéric Joliot.

Des essais préliminaires de préparation d'émulsions photographiques nucléaires au ClAg, entrepris à la suite des résultats obtenus par l'un de nous (H. G.) pour les émulsions à l'iodobromure d'argent, avaient montré qu'on pouvait obtenir des émulsions de qualités comparables à celles des émulsions commerciales au BrAg, mais la reproductibilité n'était pas assurée, notamment en ce qui concerne l'intensité du voile et la grosseur des grains. Nous avons repris ce travail en portant notre attention essentiellement sur le contrôle des conditions de la précipitation, phase la plus délicate du processus de préparation des émulsions.

A. Technique de précipitation. — Nous procédons par la méthode du double jet. Les solutions titrées (3,53 N) de NO_3Ag et de ClNa sont introduites dans un bécher contenant une solution de gélatine, à l'aide de seringues de 50 cm³ dont les pistons sont mus chacun à une vitesse déterminée par des moteurs électriques. La précipitation s'effectue au sein de la solution de gélatine (type « positive lente » Rousselot n° 4 708, 3,8 g pour 50 cm³ d'eau pour 30 cm³ de solution de NO_3Ag) à 35° C (cette température permet la dispersion des grains, mais elle a été choisie volontairement basse pour limiter la maturation physique). On contrôle l'activité des ions Ag^+ pendant la précipitation par potentiométrie, en mesurant le potentiel d'une électrode d'argent plongeant dans l'émulsion relativement à une électrode au calomel « normale ». On fixe le pAg dans une zone déterminée en réglant l'avance initiale en ClNa et les vitesses d'écoulement des solutions. L'émulsion coulée immédiatement après précipitation dans une cuvette de porcelaine séjourne une nuit au réfrigérateur, puis le gel est fragmenté en « nouilles », lavé à l'eau distillée et égoutté. On procède alors à la refonte (37-38° C) et l'on ajoute un plastifiant (glycérine) et un tannant (alun de chrome). L'émulsion est enfin coulée sur des plaques de verre recouvertes d'un mince substratum de gélatine. Le séchage s'effectue dans une enceinte fermée sous un jet lent et indirect d'air filtré.

B. Étude de l'influence du pAg au cours de la précipitation et a la refonte, sur le voile, la grosseur des grains et la sensibilité. — 1. *Voile.* — Nous avons étudié l'intensité du bruit de fond de nos émulsions en fonction du pAg moyen au cours de la précipitation, celui-ci étant maintenu dans une zone aussi étroite que possible (1/2 unité pAg pendant les 3-4 premières minutes, 1/10ᵉ d'unité pAg

ensuite, la durée de la précipitation étant d'environ 30 mn). Lorsqu'on approche du pAg isoélectrique (4,69 à 35° C) le pAg devient très difficile à contrôler. On se trouve en effet près du point équivalent d'un titrage continu entre les solutions de NO_3Ag et ClNa, dans une zone où la variation du potentiel est très rapide. L'émulsion peut prendre alors pendant de courts instants un pAg inférieur au pAg isoélectrique et l'on constate une brusque montée du voile. Si l'on ne dépasse pas le pAg isoélectrique en cours de précipitation, le voile ne varie pas de manière significative avec le pAg dans la région étudiée (6,5-8). Il est faible et probablement fonction d'autres facteurs (nature de la gélatine, concentration et pH de la solution de gélatine, température, agitation, etc.).

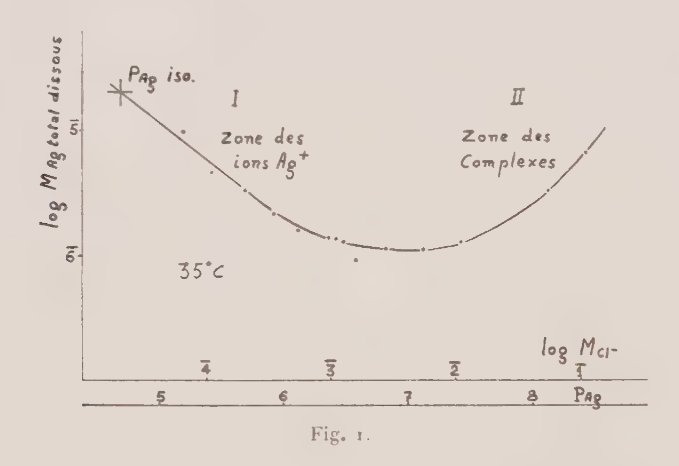


Fig. 1.

2. *Grosseur des grains.* — J. H. Jonte et D. S. Martin Jr. [1] ont étudié la solubilité de ClAg et la formation de complexes chloroargentiques solubles en présence d'un excès d'ions Cl^-. La courbe 1 a été tracée à partir de leurs résultats. Les complexes de la région II sont essentiellement responsables du grossissement des microcristaux de ClAg, par processus de maturation physique au cours même de la précipitation. Nous avons effectivement constaté que les émulsions précipitées à un pAg de la zone II présentent des grains de dimensions variables et des agglomérats. Au contraire les émulsions précipitées au pAg du minimum de la courbe ou à un pAg inférieur présentent des grains plus fins et de grosseur plus uniforme, et sont exemptes d'agglomérats.

3. *Sensibilité.* — Nous avons pris pour critère la densité de grains des traces de particules α du ThC′ parallèles au plan de l'émulsion. Le développement utilisé est le suivant : imprégnation dans l'eau à 20° C, 10 mn; révélateur (Kodak D 163, 1 vol + sol. ClNa 20 %, 1 vol + eau, 8 vol) à 2° C, 20 mn.

a. Influence du pAg *de précipitation.* — La figure 2 montre trois émul-

sions préparées aux pAg 6,75 (*a*), 7,20 (*b*) et 8 (*c*) [2]. On voit que la sensibilité varie nettement au sens inverse du pAg.

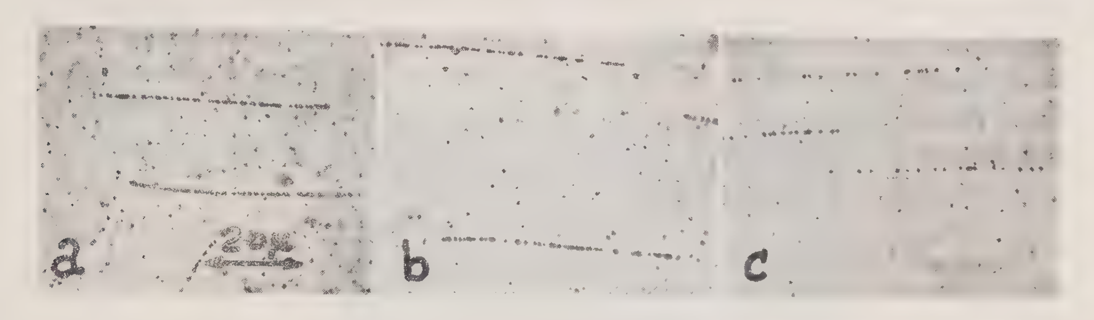


Fig. 2.

b. Influence d'une modification du pAg *à la refonte.* — Si l'on modifie à la refonte le pAg d'une émulsion précipitée à un pAg déterminé, on constate que la sensibilité des émulsions obtenues varie en sens inverse du pAg final. Par exemple nous avons modifié à la refonte le pAg de lots différents de l'émulsion *b* suivant le tableau suivant :

Émulsion.	pAg de refonte.
b...............	6,15
*b*I..............	5,48 (addition d'une solution de SO_4Ag_2)
*b*II..............	6.95 (addition d'une solution de ClNa).

On peut constater (*fig.* 3) la variation nette de la densité de grains, sans cependant modification des dimensions des grains.

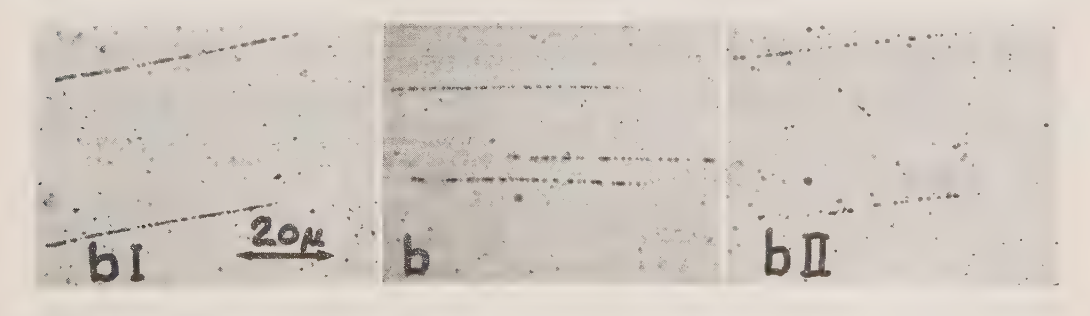


Fig. 3.

Remarque. — L'addition aux émulsions *b*, *b*I, *b*II, d'un stabilisateur antivoile (6-nitro-benzimidazole), ne modifie pas leurs caractéristiques de façon sensible mais doit, en particulier pour les émulsions du type *b*I, assurer une meilleure conservation dans le temps, ce que nous n'avons pu encore vérifier.

Conclusion. — Les émulsions les plus satisfaisantes que nous ayons

obtenues jusqu'à maintenant (type bI) possèdent des propriétés qui permettent leur utilisation pour des expériences de physique nucléaire. On peut remarquer que les émulsions au ClAg ont l'avantage de permettre l'étude de réactions nucléaires sur un élément (Cl) intermédiaire entre les éléments légers (H, C, N, O) et lourds (Br, Ag) des émulsions au BrAg. Nous poursuivons notre travail en étudiant les facteurs de sensibilisation et les conditions permettant d'obtenir une bonne discrimination des traces de particules α et de protons.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2052.

(2) Dans ce cas la solution de ClNa utilisée était de concentration 4N.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analogies de la diffusion thermique et de la diffusion dans les liquides : méthode du choc.* Note (*) de MM. **Édouard Calvet** et **Henri Patin**, transmise par M. Jean Cabannes.

L'analyse des courbes enregistrées dans nos microcalorimètres à la suite d'un dégagement de chaleur de très courte durée (choc thermique) nous a permis de trouver l'équation fondamentale de l'appareil [1]. Pour mieux étudier la diffusion d'un choc thermique, nous avons pensé employer la méthode interférentielle que nous avions mise au point dès 1945 [2] pour l'étude de la diffusion verticale dans les liquides. Les équations de la diffusion thermique et de la diffusion dans les liquides étant identiques, nous avons donc cherché à réaliser un choc de diffusion dans les liquides, à l'enregistrer par la méthode interférométrique et à l'utiliser par analogie pour l'étude du choc de diffusion thermique.

Dans le cas unidimensionnel, lors d'un choc thermique, la température d'une barre homogène, supposée infinie, isolée thermiquement, est donnée à la distance x de l'origine du choc par l'équation

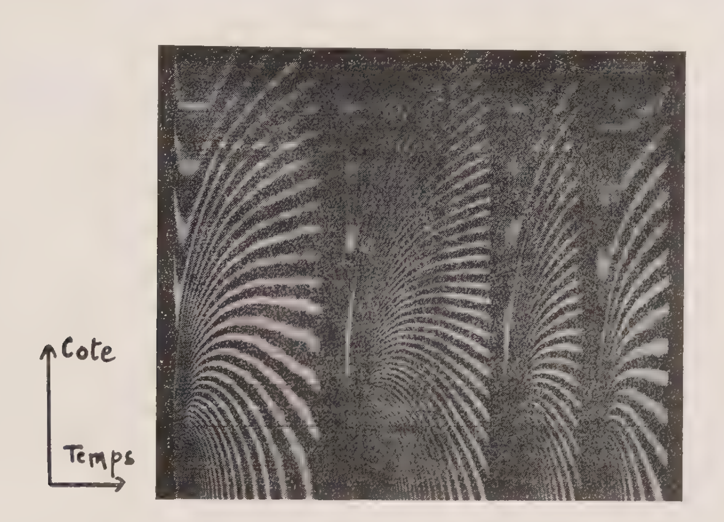
$$\theta = \frac{S\eta}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2\eta^2}, \qquad \text{avec} \quad \eta = \frac{1}{2\sqrt{\alpha t}}$$

où α désigne la diffusivité thermique de la substance constituant la barre et t le temps. Cette température passe par un maximum pour

$$t_M = \frac{x_M^2}{2\alpha}.$$

La transposition de ce processus thermique en diffusion verticale dans les liquides présente un grand intérêt car elle permet théoriquement une mesure et un calcul rapides du coefficient k défini par la loi de Fick $\partial c/\partial t = k(\partial^2 c/\partial x^2)$, c désignant la concentration au temps t, à un niveau x de la cellule de

diffusion. Le choc de diffusion sera réalisé, par exemple, en disposant dans l'une des cellules de la cuve, sous une grande colonne d'eau, un tout petit cristal ou mieux une toute petite couche de solution saturée du corps dont on voudra obtenir le coefficient k.



Interférogrammes correspondant à quatre chocs de diffusion d'intensité différente. Les diagrammes représentent la fonction $f(c, x, t) = 0$ sous forme de courbes de niveau $c =$ const. Les coordonnées sont : en abscisses le temps t, en ordonnées la cote x dans la cellule de diffusion.

Les interférogrammes, représentant les courbes $c =$ const. de la fonction $f(c, x, t) = 0$ sur le plan (t, x), obtenus par enregistrement avec un interféromètre Jamin d'après le procédé déjà décrit par l'un de nous ([3]), montrent que les courbes d'équiconcentration d'un certain groupe présentent un maximum : pour un niveau donné de la cellule de diffusion, celui-ci a toujours lieu à la même époque quelle que soit l'intensité du choc.

Autrement dit, les diagrammes de chocs de diffusion obtenus avec un même système solvant-soluté mais d'intensité différente sont superposables. C'est seulement le nombre des courbes enregistrées qui varie avec l'intensité du choc.

D'autre part, les valeurs des coefficients de diffusion k calculées à partir des coordonnées des maxima des courbes d'équiréfringence sont en bon accord pour une substance et une température données avec celles obtenues par les méthodes classiques. Nous avons particulièrement étudié le cas de la diffusion du phénol et du saccharose dans l'eau.

Cette méthode analogique nous a permis de simplifier beaucoup le calcul des coefficients de diffusion verticale dans les liquides à partir des courbes interférométriques enregistrées. En dehors de l'intérêt évident de l'étude analogique de la conduction thermique par la diffusion verticale dans les liquides, susceptible d'une fine analyse par notre méthode interféro-

métrique à enregistrement continu, les interférogrammes représentant les chocs de diffusion verticale dans les liquides permettent une détermination précise et beaucoup plus rapide des coefficients de diffusion dans les liquides que celle que nous avions déjà utilisée (4).

(*) Séance du 4 mars 1957.

(1) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie. Applications physico-chimiques et biologiques*, 1956, Paris, Masson et Cie; Ed. E. Calvet, F. Camia et Mlle M. Noël, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2135.

(2) E. Calvet, *Comptes rendus*, **220**, 1945, p. 597; **221**, 1945, p. 403.

(3) E. Calvet et L. Nicolas, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 559.

(4) E. Calvet et R. Chevalerias, *J. Chim. Phys.*, **43**, 1946, p. 37.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Marseille.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des bandes* OH *et* OD *de déformation de quelques alcools.* Note (*) de Mlle **Monique Maclou** et M. **Lucien Henry**, transmise par M. Jean Cabannes.

Il nous a semblé utile, pour tenter une analyse plus complète du problème de la liaison hydrogène, de nous intéresser de façon systématique aux bandes dues aux vibrations de déformation des fonctions OH et à leur modification par suite de l'existence d'une liaison hydrogène.

Nous avons choisi des alcools qui ne présentent pas d'isomérie de rotation autour des liaisons C—C du squelette carboné, à savoir : le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le butanol tertiaire.

Nous disposons de deux types de renseignements pour l'attribution des bandes OH de déformation.

1° La variation importante de fréquence à laquelle donne lieu la rupture de la liaison hydrogène existant entre les molécules d'alcool [les fréquences des vibrations de déformation sont abaissées par rupture des liaisons, contrairement à ce qui se passe pour les vibrations de valence; phénomène déjà observé par P. Barchewitz (1) pour le phénol, par G. B. B. M. Sutherland (2) et par E. C. Creitz (3) en particulier pour les alcools].

2° Les modifications des fréquences de vibration auxquelles donne lieu le remplacement de l'hydrogène de l'hydroxyle par du deutérium.

D'après nos mesures, les fréquences des bandes OH de déformation des alcools légers associés sont : méthanol : 1419 (cm^{-1}), 1119; éthanol : 1419, 1330, 1092; isopropanol : 1411, 1312, 1110; butanol tertiaire : 1382, 1200 (étant donnée la superposition des bandes, les fréquences vers 1400 ne sont données qu'à 10 cm^{-1} près).

Remarquons que trois bandes OH au lieu de deux apparaissent dans

l'éthanol et l'isopropanol qui présentent deux isomères de position liés à la rotation du OH autour de la liaison C—O.

Dans les alcools en solution où le vibrateur OH est libre, on observe toujours, au lieu des deux ou trois bandes ci-dessus, deux bandes, quel que soit l'alcool : méthanol : 1333 (cm^{-1}), 1073; éthanol : 1249, 1031; isopropanol : 1253, 1071; butanol tertiaire : 1330, 1145 (mesures effectuées dans CS_2 et CCl_4).

Nous avons, en outre, observé dans le méthanol, des bandes de combinaison dont nous donnons l'interprétation suivante, autorisée dans le groupe C_s : associé : 2 520 (1419 et 1119), 2 227 (2 × 1119); libre : 2 385 (1333 et 1073), 2136 (2×1073). De même, dans le butanol tertiaire : associé : 2 561 (1382 et 1200); libre : 2 458 (1330 et 1145).

Toutes les bandes fondamentales indiquées plus haut disparaissent par deutération et sont remplacées par les bandes attribuables aux OD de déformation : D-méthanol associé : 940, libre : 865; D-éthanol associé : 956,5, libre : ∼ 875; D-isopropanol associé : 985, libre : 886; D-butanol tertiaire associé : 956, libre : 879.

Il apparaît également dans le spectre de ces alcools des bandes vers 1200 cm^{-1} qui paraissent liées aux OD, mais leur attribution n'est pas encore claire.

Le remplacement du groupement OH par le groupement OD dans un alcool produit des modifications des modes de vibration qui ne sont pas liées de façon simple à l'effet de masse.

Jusqu'à présent, le spectre du méthanol a fait l'objet d'un essai d'interprétation complète par F. A. Smith et E. C. Creitz (3), ils attribuent après Davies, la fréquence 1073 cm^{-1} à la vibration de déformation dans le plan et considèrent la fréquence 1333 cm^{-1} comme une fréquence de combinaison de celle-ci avec l'oscillation de torsion du OH autour de la liaison C—O. Mais cette fréquence de torsion se trouve vers 250 cm^{-1} d'après les travaux de E. V. Burkhard et D. M. Dennison (4) (spectre ultra-hertzien) et de Hadni (5) (spectre infrarouge lointain).

Par conséquent, la différence des fréquences ci-dessus

$$1\,333\ cm^{-1} - 1\,073\ cm^{-1} = 260\ cm^{-1}$$

semble un peu grande.

De la même façon, ceci conduirait à attribuer la fréquence de 300 cm^{-1} à l'oscillation de torsion dans le méthanol associé alors que A. V. Stuart et G. B. B. M. Sutherland (6) proposent pour ce mode vibratoire 670 cm^{-1} correspondant à une bande large dans leurs spectres.

D'autre part, nos résultats impliquent, si cette interprétation était convenable, que la fréquence de torsion devrait varier dans de larges proportions suivant les alcools.

Notons que l'attribution de la bande vers 1110 cm^{-1} à un mouvement de déformation des bandes C—H adjacentes au groupement OH faite par A. V. Stuart et G. B. B. M. Sutherland (7) nous paraît peu soutenable du fait que cette bande disparaît très nettement par dilution et par deutération de l'OH et qu'on retrouve une bande semblable dans le spectre du butanol tertiaire.

Ainsi, on ne peut encore donner une interprétation complète des modes de déformation angulaire des alcools en utilisant nos résultats et ceux des auteurs précédents. L'observation que nous avons faite de deux bandes (vers 1410 et 1330 cm^{-1}) dans l'éthanol et l'isopropanol complique provisoirement le problème.

Pour compléter l'interprétation des bandes observées dans le domaine de 900-1600 cm^{-1}, nous nous proposons d'étudier la région des bandes de torsion.

(*) Séance du 4 mars 1957.
(1) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 237.
(2) *Disc. Far. Soc.*, **9**, 1950, p. 279.
(3) *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **46**, 1951, p. 145.
(4) *Phys. Rev.*, **84**, 1951, p. 408.
(5) *Thèse*, 1955.
(6) *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 1977.
(7) *J. Phys. Rad.*, **4**, 1954, p. 321.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Influence des contraintes sur la transformation allotropique du cobalt*. Note de MM. **Hervé Bibring** et **François Sebilleau**, présentée par M. Maurice Roy.

Les expériences décrites dans cette Note ont été entreprises avec l'intention d'étudier l'effet des contraintes mécaniques sur la transformation allotropique du cobalt.

Les essais ont été effectués sur les éprouvettes de cobalt polycristallin de pureté supérieure à 99,5 et contenant 0,1 % Ni, 0,1 % Fe et 0,02 % Cu. Ces éprouvettes ont été soumises à des cycles thermiques dans une machine de fluage du type « traction-relaxation » sous des contraintes de traction variant de 100 g à 9 kg/mm^2. On a vérifié que, dans tous les cas, la déformation du métal lors de l'application de la charge restait dans le domaine élastique. L'évolution de la transformation était mesurée au moyen de l'anomalie dilatométrique qui l'accompagne. Les résultats sont les suivants :

1. Anomalie dilatométrique. — La transformation du cobalt polycristallin, statistiquement isotrope, s'accompagne, au chauffage d'une dilatation linéaire de l'éprouvette, et au refroidissement d'une contraction

dont la valeur absolue est, dans les deux cas (1)

$$|\varepsilon| = \frac{\Delta l}{l} = 1,2.10^{-3}.$$

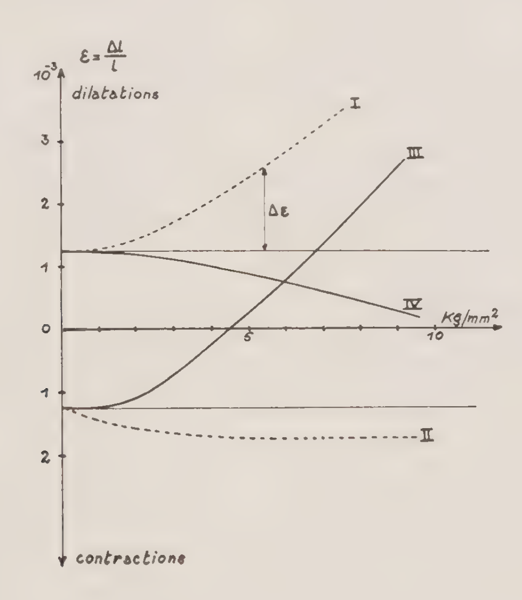
Nos expériences se divisent en deux séries :

a. Transformations au chauffage sous des contraintes de traction variables d'une expérience à l'autre, le refroidissement consécutif s'effectuant toujours sans charge;

b. Transformations au refroidissement sous contraintes de traction variables. la charge étant supprimée au chauffage consécutif.

Elles montrent que les variations de longueur ε à la transformation sont modifiées par l'application de la contrainte.

a. Transformation au chauffage sous contrainte. — L'anomalie positive ε (dilatation) est augmentée d'une quantité positive $\Delta\varepsilon$ qui varie dans le sens de la contrainte (courbe I).



Si l'on supprime la charge lors du refroidissement consécutif, l'anomalie négative (contraction) garde une valeur approximativement constante (courbe II). L'allure des cycles dilatométriques garde la netteté des cycles effectués sans charge. Nous avons d'autre part vérifié, en stabilisant la température au milieu d'une transformation, que le fluage était négligeable.

La transformation du cobalt au chauffage s'accompagne de cisaillement homogène localisé qui se manifeste à la surface du métal par l'apparition de stries analogues à de fines macles. Ces régions cisaillées ne constituent qu'une faible partie d'un cristal transformé, leur développement étant

rapidement arrêté par les contraintes élastiques auxquelles elles donnent naissance. L'examen micrographique du cobalt transformé sous charge montre que l'application d'un effort extérieur favorise l'extension de ces domaines de cisaillement homogène. Ceci se traduit par une légère déformation de l'éprouvette dans la direction de traction, qui se superpose à l'anomalie dilatométrique due au changement de volume à la transformation.

b. Transformation au refroidissement sous contrainte. — L'anomalie négative est augmentée d'une quantité positive qui varie dans le sens de la contrainte (courbe III). Pour une charge de 4,5 kg/mm², l'augmentation positive compense l'anomalie négative et l'éprouvette se transforme sans changement de longueur. Si l'on supprime la charge lors du chauffage consécutif, l'anomalie positive décroît en sens inverse de la charge appliquée au refroidissement précédent (courbe IV).

Au cours de la transformation du cobalt cubique en hexagonal, les plans (0001) peuvent théoriquement prendre naissance sur l'un quelconque des quatre systèmes $\{111\}$ donnant ainsi quatre orientations possibles au nouveau cristal hexagonal. L'expérience montre en réalité que l'orientation initiale est conservée. Par contre, l'application d'une contrainte a pour effet de provoquer la transformation parallèlement à un plan $\{111\}$ favorablement orienté par rapport à la direction de l'effort, créant ainsi une texture de transformation. Dans le cas de la traction, la diminution de l'anomalie montre que les plans préférentiels sont ceux qui font l'angle le plus faible avec la direction de traction. Dans un cas de transformation en compression, l'expérience nous a montré, d'autre part, que le plan favorisé est celui sur lequel s'exerce le cisaillement maximum. Ces résultats sont à rapprocher de ceux de Kulin, Cohen et Averbach [2] qui ont également obtenu, dans le cas de la transformation martensitique de l'alliage fer-nickel, des résultats différents pour des contraintes de traction et de compression. Lors de la transformation au refroidissement, la variation de l'anomalie est due à la superposition des effets de l'augmentation du cisaillement homogène et de la texture de transformation. La courbe III doit donc représenter la somme des valeurs absolues des variations observées au chauffage sous charge (courbe I) et au refroidissement sans charge (courbe IV) où les deux mécanismes jouent séparément.

Nos expériences confirment ce point de vue avec une bonne précision.

2. Températures de transformation. — Dans la limite des contraintes appliquées, nous avons constaté qu'il persiste toujours une hystérésis sensible des températures de transformation au chauffage et au refroidissement.

On admet généralement que, dans le cas du cobalt, ce n'est pas la

germination de la nouvelle phase qui détermine l'hystérésis de la transformation, mais que ce sont plutôt les forces qui s'opposent au développement des germes.

La formation de petites régions hexagonales dans les plans {111} de la phase cubique, par exemple, est décrite simplement par la décomposition d'une dislocation du réseau en dislocations partielles. La théorie prévoit (3) que l'interaction élastique entre ces dislocations partielles s'oppose à l'extension du germe ainsi formé au-delà de quatre plans d'empilement compact. L'application d'un effort extérieur doit, par contre, permettre la croissance des germes par déplacement des dislocations dès la température d'équilibre. Un tel mécanisme produit un cisaillement homogène de la région transformée et semble par conséquent très probable dans les domaines où ce cisaillement se manifeste. Cependant, comme nous l'avons montré, ces régions ne constituent qu'une faible partie du métal ce qui explique qu'on ne constate pas d'effet sensible sur les températures de transformation. Le mécanisme de transformation apparaît donc comme double :

1° Certaines dislocations du réseau cristallin se dissocient et donnent naissance à de minces plaquettes martensitiques de la nouvelle phase;

2° La partie la plus importante du cristal se transforme sans manifestation de cisaillement homogène (4). Des recherches actuellement en cours doivent permettre d'en préciser le mécanisme.

(1) H. Bibring et F. Sebilleau, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1026.

(2) *Trans. A. I. M. E.*, 194, 1952, p. 661.

(3) A. Seeger, *Institute of Metals*, Monograph (Londres), n° 18, 1956, p. 330.

(4) F. Sebilleau et H. Bibring, *Institute of Metals*, Monograph, n° 18, p. 209.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude des facteurs de la rupture d'aciers doux sous tension en milieu acide saturé d'hydrogène sulfuré.* Note (*) de M. **Eugène Herzog**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les aciers doux immergés dans les solutions acides se fragilisent et peuvent se rompre rapidement lorsqu'ils sont soumis aux contraintes (voisines de la limite élastique). Dans la présente Note, nous nous proposons de démontrer l'importance de la nature des carbures sur la propagation des ruptures en milieu acide, saturé ou non d'hydrogène sulfuré.

Nous avons comparé les durées d'éprouvettes de traction (modèle Chevenard de 4 mm de diamètre, à têtes filetées polies), chargées à 95 % de leurs limites élastiques conventionnelles (0,2 %). Les aciers choisis furent à 0,08 à 0,010 % de carbone :

A. Sans additions, donc le carbone lié au fer et au manganèse;

B. Avec un excès de titane, fixant tout le carbone et l'azote;

C. Avec additions de chrome (2 %), molybdène et vanadium (0,4 à 0,5 %) et, en outre, de l'aluminium (0,3 %).

Ces trois aciers furent traités par la normalisation au point de transformation Ac 3, et en outre l'acier type C par trempe et revenu. Dans les acides sulfurique et chlorhydrique, à 1 et à 10 %, les ruptures se produisent au bout de temps variables selon la composition des carbures et selon les traitements thermiques. L'acier type A, avec le carbone fixé sur le fer et le manganèse se rompt en quelques dizaines d'heures, l'acier type C à carbures complexes de Mo, Va et Cr plus lentement (< 100 h), tandis que l'acier type B, renfermant tout le carbone sous forme de carbure de titane, ne se rompt pas au bout de plusieurs centaines d'heures (900 h), même lorsqu'il est soumis au chargement par l'hydrogène cathodique. Par une longue saturation à l'hydrogène, il perd bien sa capacité de déformation, mais ne se rompt pas ou peut être au-delà de 1000 h.

Planche I. — Aspect d'une rupture d'éprouvette sur acier doux à carbures de Fe et de Mn.

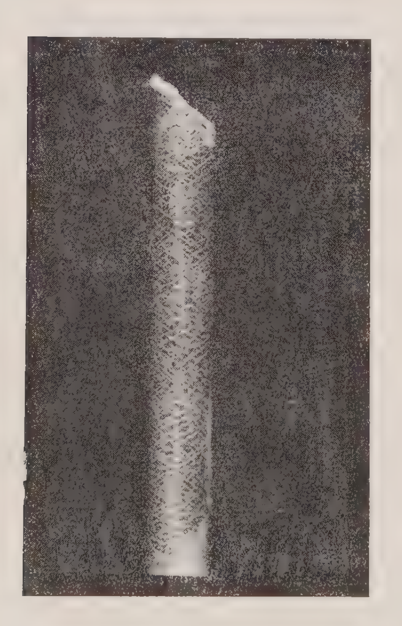


Fig. 1 ($G \times 3$). — Vue de l'éprouvette après rupture montrant la cassure en sifflet.

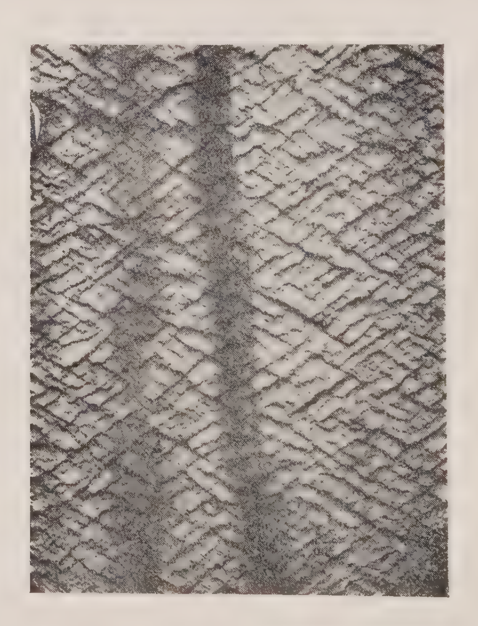


Fig. 2 ($G \times 9$). — Aspect de la surface de cette même éprouvette. Méthode d'empreinte selon Jacquet-Van Effenterre.

Après saturation par l'hydrogène sulfuré et en milieu fortement acide (pH 2) tous les trois aciers sont rompus : l'acier type A au bout de 4 à 6 h, l'acier type C normalisé en 3 à 6 h, l'acier type C traité à $E = 56$ kg/mm² en 1 h 30 mn et l'acier type B en 3 à 20 h.

En milieu faiblement acide, pH 4 à 5, l'acier type A est cassé entre 10 et 14 h d'épreuve, l'acier type C normalisé au bout de 1000 à 2 000 h, l'acier type C traité à E = 56 kg/mm² au bout de 800 à 1000 h, l'acier

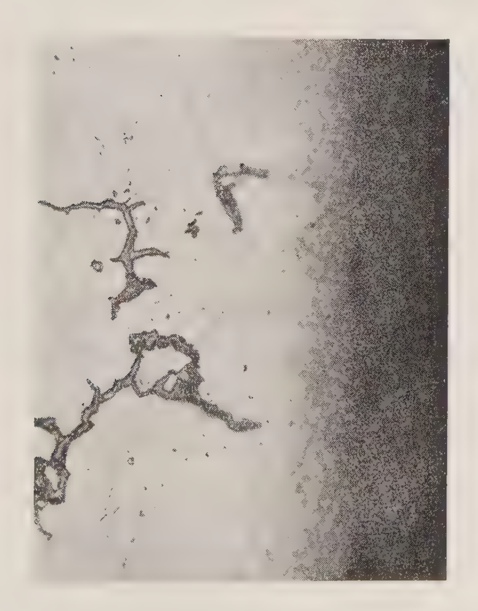
Planche II. — Aspect d'une rupture d'éprouvette sur acier doux à carbures de Ti.

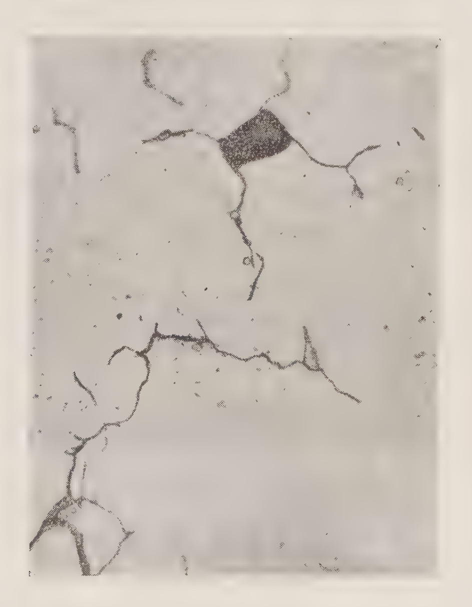


Fig. 3 (G × 3). — Vue de l'éprouvette après rupture montrant la cassure plate.



Fig. 4 (G × 9). — Aspect de la surface de cette éprouvette. Méthode d'empreinte Jacquet-Van Effenterre.





Vue en coupe des fissures de la figure 5, montrant l'aspect intercristallin des criques avec présence de films de sulfures.

type B également au bout de plus de 1000 h. Pour l'acier type C traité, nous avions donné les applications dans le cas de corrosions de tubes qui servent à l'extraction des gaz naturels chargés d'hydrogène sulfuré [1].

Dans les aciers doux type A à carbures de fer et de manganèse, les fissures se propagent à travers les grains, et sont orientées à 45° par rapport à l'axe de l'éprouvette (*pl. I*).

Dans les aciers constitués de ferrite et de carbures de Ti, de Mo, de V, de Cr, la propagation des ruptures est de préférence intergranulaire, orientée perpendiculairement à l'axe de traction (*pl. II*).

Nous étudions les conditions qui font apparaître tantôt l'un, tantôt l'autre mode de propagation des fissures.

L'accélération considérable des ruptures après saturation par l'hydrogène sulfuré nous conduit à penser à la possibilité de diffusion de ce composé dans les défauts du réseau (joints entre les grains et interstices entre blocs mosaïques).

Cette hypothèse fait actuellement l'objet d'une étude menée au moyen des techniques offertes par l'emploi des radiotraceurs.

(*) Séance du 25 févaier 1957.

(1) E. Herzog, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1129.

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation directe de l'acide nitrique en phase vapeur*. Note (*) de MM. **Joseph Cathala** et **Guy Weinreich**, présentée par M. Paul Pascal.

Tous les auteurs qui ont étudié la fabrication de l'acide nitrique synthétique ont considéré que sa formation était uniquement due à une réaction hétérogène entre le peroxyde d'azote et les solutions aqueuses utilisées pour l'absorption des vapeurs nitreuses :

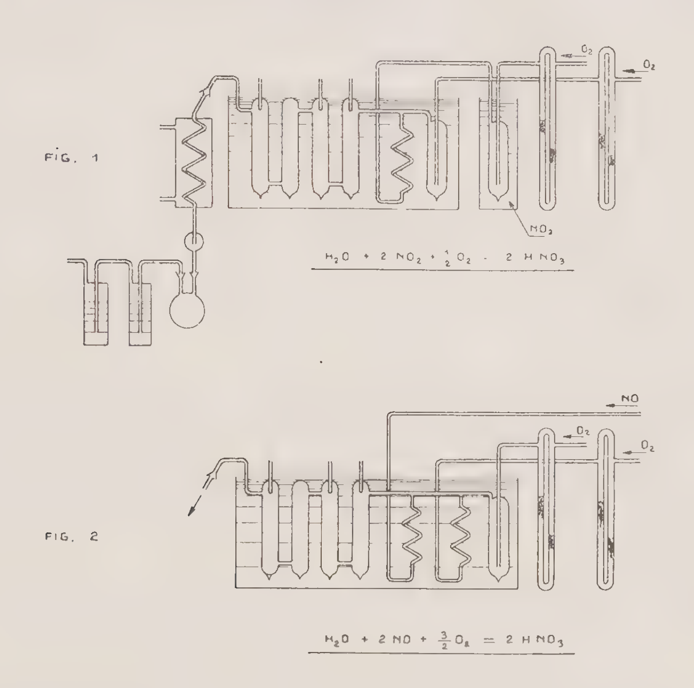
$$3\,NO_{2\,gaz} + H_2O_{liq} = 2\,HNO_{3\,liq} + NO_{gaz}.$$

De nombreuses constatations dans les ateliers industriels nous ont amenés à soupçonner l'existence d'une réaction de formation directe, en phase gazeuse :

$$2\,NO_{2\,gaz} + H_2O_{gaz} + \frac{1}{2}O_2 = 2\,HNO_{3\,gaz}.$$

Pour établir sans contestation possible cette formation directe en phase vapeur, nous avons cherché à réaliser un dispositif écartant rigoureusement toute possibilité de condensation initiale d'eau liquide : nous plaçons le réacteur dans un thermostat contenant de l'eau en ébullition sous la pression atmosphérique et nous l'alimentons par deux courants indépen-

dants d'oxygène, chargés l'un de vapeur de peroxyde d'azote et l'autre de vapeur d'eau (*fig.* 1). Deux débimètres sensibles permettent d'apprécier les débits gazeux, tandis que des graduations sur les saturateurs à peroxyde d'azote et à eau permettent d'estimer les quantités de produits entraînées.



Avec le volume propre du réacteur, il est ainsi possible d'avoir une détermination de la durée de résidence au cours de la transformation chimique possible. Immédiatement à la sortie du réacteur, un réfrigérant ramène le mélange à la température ordinaire. Très légèrement modifié (*fig.* 2), le dispositif permet d'expérimenter sur une autre réaction homogène, également possible dans la technique industrielle :

$$2\,NO_{gaz} + H_2O_{gaz} + \frac{3}{2}O_{2\,gaz} = 2\,HNO_{3\,gaz}.$$

Suivant le cas, la composition stœchiométrique du mélange réactionnel correspond aux pressions partielles :

$$P_{O_2} = 0,143, \quad P_{H_2O} = 0,286, \quad P_{NO_2} = 0,571;$$
$$P_{O_2} = 0,333, \quad P_{H_2O} = 0,222, \quad P_{NO_2} = 0,444.$$

Après quelques minutes de fonctionnement avec le peroxyde NO_2, on constate dans le réacteur la formation d'un condensat liquide, dont la quantité devient vite stationnaire. Les gaz ont donc réagi en phase homogène pour former un mélange de vapeurs d'acide nitrique et d'eau, dont la condensation devient possible lorsque sa pression partielle correspond

à une température de rosée de 100° C. Après l'expérience, le condensat du réacteur peut être pesé et titré; de même pour le condensat formé par le réfrigérant (tableau I).

TABLEAU I.

Essais avec NO_2.

Essai n°	1.	2.	3.	4.
Durée de réaction (s)	36	1,2	1,7	26
P_{O_2} atm	0,14	0,13	0,18	0,16
P_{H_2O} »	0,29	0,46	0,36	0,41
P_{NO_2} »	0,57	0,41	0,46	0,43
Poids condensat (g)	4	4	?	5
Titre » (%)	66,4	56,5	–	64,7
Réfrigérant poids (g)	78	135	118	132
» titre (%)	71,0	67,1	66	68,6

On peut souvent déceler une augmentation sensible de la température (environ 2° C) au moment du mélange des deux fractions gazeuses à l'entrée du réacteur, car la formation de l'acide est exothermique. Dans l'expérience n° 3, cet échauffement a été suffisant pour revaporiser le condensat initialement produit.

Le titre de ces condensats formés à 100° est très voisin du titre azéotropique (68 %). Les titres obtenus au réfrigérant sont très supérieurs à ceux qu'on s'attendrait à observer si l'acide provenait de la réaction hétérogène qui se produit dans l'appareillage industriel d'absorption.

Dans nos expériences avec l'oxyde azotique NO (tableau II), nous avons également constaté la formation directe d'acide nitrique en phase homogène par la production de condensats à 100°, sauf dans l'expérience n° 8 où P_{H_2O} était très faible. Ici encore, on constate la condensation dans le réfrigérant de condensats à fort titre.

TABLEAU II.

Essais avec NO.

Essai n°	5.	6.	7.	8.
Durée de réaction (s)	21	28	30	36
P_{O_2} atm	0,29	0,42	0,43	0,54
P_{H_2O} »	0,53	0,34	0,33	0,07
P_{NO} »	0,18	0,24	0,24	0,39
Poids condensat (g)	4	3	1	0,39
Titre » (%)	35	42,8	53,2	0,39
Réfrigérant poids (g)	76	81	52	15
» titre (%)	53	63	58,2	69,5

La formation directe de l'acide nitrique en phase vapeur nous paraît ainsi démontrée sans ambiguïté. C'est du reste un phénomène important.

La figure 3 rassemble, en fonction de la concentration, les variations de la température et de la pression correspondant au mélange azéotrope, d'après un certain nombre de données de la littérature. Dans certains de nos mélanges avec le peroxyde, la réaction a permis d'atteindre une pression partielle voisine de 0,5 atm pour le mélange de vapeurs d'acide nitrique et d'eau.

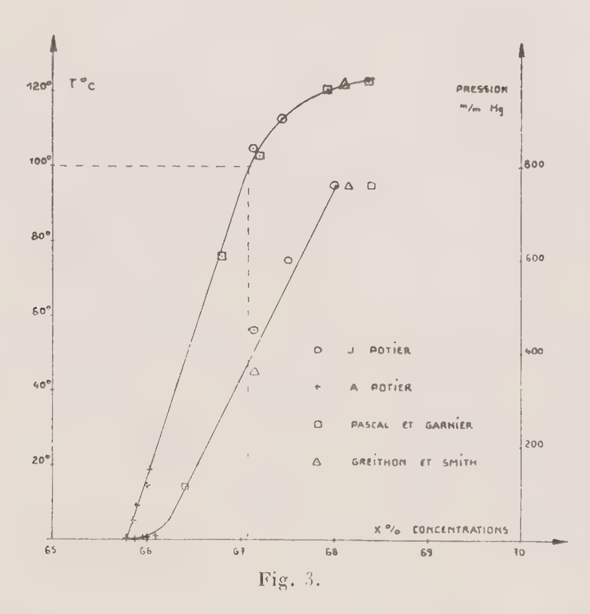


Fig. 3.

Il y a tout lieu de s'attendre à voir les procédés de fabrication industrielle de l'acide nitrique fortement modifiés par l'application des conséquences de la réaction en phase vapeur, dont il nous paraît impossible maintenant de nier l'existence.

(*) Séance du 4 mars 1957.

CHIMIE MINÉRALE. — *Purification de sels par zones fondues : abaissement de la teneur en impuretés jusqu'au dix-millionième.* Note de MM. **Jules Pauly** et **Pierre Süe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Du nitrate de potassium, additionné d'un millième des impuretés : Na, Sr, SO_4 et PO_4 et de leurs indicateurs radioactifs, est soumis aux passages de quelques dizaines de zones fondues. Après purification la teneur en impuretés peut être abaissée jusqu'au dix-millionième.

Nous avons montré précédemment (1) qu'il était possible de purifier des sels au moyen du procédé de la zone fondue. Ainsi, en soumettant NO_3K au passage d'une seule zone fondue, les impuretés ajoutées : Na^+, Sr^{++}, Y^{+++}, SO_4^{--} et PO_4^{---} ont pu être éliminées en majeure partie.

Dans ce travail, nous avons cherché à connaître les possibilités du procédé, en multipliant le nombre des opérations successives. Les essais ont porté sur NO_3K, qui a été mélangé intimement aux impuretés suivantes : NO_3Na, $(NO_3)_2Sr$, SO_4K_2 et PO_4K_3, additionnées de leurs indicateurs radioactifs de façon à réaliser des teneurs :

$$R_0 = \frac{\text{Masse d'impureté}}{\text{Masse de } NO_3K} = 10^{-3}.$$

Afin de pouvoir effectuer facilement un nombre important de passages de zones, nous avons disposé une vingtaine de fours électriques sur un tube de verre, dans lequel on déplace, à la vitesse de 5,6 mm/h la nacelle, également en verre, contenant 10 g de sel à purifier. Les fours électriques identiques, de 20 mm de long et de 25 mm de diamètre, sont construits en bobinant des fils de nichrome d'égale longueur sur un mandrin métallique et en les enrobant d'un ciment au silicate de sodium. Ils sont ensuite enfilés sur un tube de verre et écartés les uns des autres de 15 mm. Dans ces conditions, la longueur de la zone fondée est de l'ordre de 10 mm. Des lampes fer-hydrogène assurent la stabilité du courant. Ce dispositif permet de réaliser des passages de 10 à 40 zones dans des temps compris entre 4 et 15 jours.

Finalement, des prélèvements de 100 mg sont effectués à l'aide d'un foret en différents points de la nacelle. Les activités des différents échantillons sont mesurées au compteur Geiger-Müller, et la distribution de l'impureté est calculée.

Dans le tableau suivant, nous avons porté les teneurs en impuretés R_n obtenues après n passages, dans la portion la plus pure du sel, qui se trouve en tête de la nacelle et qui représente de 10 à 50 % du poids du nitrate de potassium traité. Dans le cas du soufre, la séparation est excellente, et sur les deux tiers de la nacelle, l'activité est pratiquement nulle.

Impureté.	Indicateur radioactif.	Nombre n de zones fondues.	Teneur en impureté initiale R_0.	Teneur en impureté finale R_n.	Facteur de purification $\frac{R_0}{R_n}$.
NO_3Na	^{22}Na	10	10^{-3}	$0{,}8 \cdot 10^{-6}$	1 250
		20	»	0,25 »	4 000
$(NO_3)_2Sr$	^{90}Sr	40	»	0,08 »	12 500
SO_4K_2	^{35}S	10	»	$\frac{1}{1.0}$ »	1 000
PO_4K_3	^{32}P	10	»	2 »	500
		30	»	0,2 »	5 000

En conclusion : en partant d'un sel d'une pureté courante (un millième), il est possible de l'amener à des teneurs en impuretés de l'ordre du millionième et du dix-millionième, ce qui correspond à des facteurs de purification de 1 000 et de 10 000. Il est certainement possible d'obtenir des valeurs encore plus

élevées, mais pour mettre en évidence ces très petites quantités de matière, il faudrait utiliser des sources radioactives très intenses et des dispositifs de protection importants.

(1) J. Pauly et P. Süe, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1212.

(*Laboratoire de Physique et Chimie nucléaires, Collège de France, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle synthèse du 3-iodo-4'-méthoxythyroaldéhyde en vue de la préparation de la 3-iodo-DL-thyronine et de ses analogues structuraux.* Note de MM. **Jean Roche, Raymond Michel, Jacques Nunez** et **Claude Jacquemin**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le 3.5-diiodo-4 (4'-méthoxyphénoxy) benzaldéhyde (1) sert de produit de départ à la préparation de la thyroxine, de la 3.5.3'-triiodothyronine, de leurs dérivés acétiques et pyruviques, entre autres. Le 3-monoiodo-4 (4'-méthoxyphénoxy) benzaldéhyde a été obtenu récemment selon une méthode (2) qui emprunte les mêmes étapes que celle des auteurs précédents, mais sa préparation est délicate et d'un rendement faible.

Aussi avons-nous cherché à réaliser par un procédé nouveau la synthèse du produit de base que constitue le 3-monoiodo-4 (4'-méthoxyphénoxy) benzaldéhyde. La préparation du 3-iodo-4 (4'-méthoxyphénoxy) benzaldéhyde a été réalisée en trois étapes. Dans la première, le 3-nitro-4-chlorobenzaldéhyde est condensé avec le 4-méthoxyphénol. Ce corps est ensuite réduit en amine, laquelle est enfin diazotée. Le sel de diazonium, décomposé en présence de IK, conduit au 3-iodo-4 (4'-méthoxyphénoxy) benzaldéhyde.

3-nitro-4 (4'-méthoxyphénoxy) benzaldéhyde. — 12 g de 3-nitro-4-chlorobenzaldéhyde (3), 24 g de 4-méthoxyphénol, 4,3 g de carbonate de potassium et 0,640 g de bisulfite de sodium sont mis en suspension dans 130 ml d'eau. Le mélange est chauffé à l'ébullition sous reflux pendant 1 h 30 au bain d'huile. La suspension aqueuse est alors versée dans un grand volume d'eau; on laisse refroidir et la masse pâteuse qui précipite est isolée, puis dissoute dans l'éthanol chaud. On obtient par refroidissement des cristaux jaunes. Les liquides surnageants, qui contiennent encore comme impureté du 4-méthoxyphénol, en excès, sont alcalinisés par NaOHN, puis additionnés d'un grand volume d'eau; le sel de sodium du 4-méthoxyphénol soluble est ainsi éliminé. La masse pâteuse qui précipite est isolée, puis recristallisée dans l'éthanol. Le rendement est de 70 %, F 63-64°. Trouvé %, C 61,60; H 4,14; N 5,01. Théorique %, C 61,54; H 4,03; N 5,13.

Chlorhydrate de 3-amino-4 (4'-méthoxyphénoxy) benzaldéhyde. — On ajoute 2 g du produit précédent à une solution de 5 g de Cl_2Sn, 2 H_2O

dans 4 ml de ClH fumant. Le mélange est agité pendant 2 h à la température du laboratoire, puis chauffé au bain-marie à 80° pendant 5 mn. La suspension jaune se transforme en une masse brune qui se dissout dans le milieu chlorhydrique. La solution brun foncé est additionnée de NaOH à 30% en excès, puis extraite à plusieurs reprises par du benzène. Les extraits benzéniques rassemblés, séchés sur Cl_2Ca, sont saturés par un courant de ClH sec. Un précipité de chlorhydrate d'amine brun se forme. Il est lavé par du benzène chlorhydrique sec. R 87 %. F 92-93°. L'amine libre, isolée, est recristallisée dans le benzène. F 97-98°. Trouvé %, C 69,0; H 5,50. Théorique %, C 69,13; H 5,34.

3-iodo-4 (4'-méthoxyphénoxy) benzaldéhyde. — 14 g du produit précédent sont dissous dans 87,5 ml d'acide sulfurique dilué au 1/5e, préalablement refroidi à — 5° C. On ajoute 112 ml d'eau et l'on diazote en 1 h, en agitant continuellement à — 2, — 5° C, par une solution de 6,3 g de nitrite de baryum dans 112 ml d'eau. La solution orangée du sel de diazonium est versée dans une solution concentrée renfermant 46,9 g de IK, préalablement portée à l'ébullition et additionnée d'une pincée de cuivre en poudre. Après refroidissement, l'excès d'iode est éliminé par addition d'une quantité minimum de bisulfite de sodium ajoutée avec précaution. Le produit formé est extrait à plusieurs reprises par du benzène. Les solutions benzéniques sont décolorées sur charbon animal, séchées sur Cl_2Ca, filtrées et le liquide jaune paille obtenu évaporé à sec sous vide. Le résidu est repris à chaud par le minimum d'acide acétique glacial. Des cristaux jaunes se déposent par refroidissement. On les recristallise dans le même solvant. R 50 %. F 81°, C. I % trouvé 35,8 (théorique 35,9).

Le 3-iodo-4 (4'-méthoxyphénoxy) benzaldéhyde peut servir de produit de départ pour la synthèse de plusieurs dérivés (acides et acides aminés entre autres). La synthèse de la 3-monoiodo-DL-thyronine a été réalisée par Gemmill et al. (2) à partir de ce même dérivé et nous l'avons répétée sans difficulté. Toutefois, la nouvelle synthèse du 3-iodo-4 (4'-méthoxyphénoxy) benzaldéhyde proposée permet de simplifier considérablement celle de la 3-monoiodo-DL-thyronine, produit de départ pour la préparation de diverses hormones thyroïdiennes.

(1) C. R. HARINGTON et G. BARGER, *Biochem. J.*, 21, 1927, p. 169.

(2) C. L. GEMMILL, J. J. ANDERSON et A. BURGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1946, p. 2434.

(3) S. VAN DER LEE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 25, 1926, p. 674.

(*Laboratoire de Biochimie générale et comparée, Collège de France, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la présence de β-phellandrène dans l'essence de térébenthine des Landes.* Note (*) de Mme **Lucie Rommert**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'essence de térébenthine des Landes est constituée de pinène (63 %) et de nopinène (27 %) et contient en outre des queues de distillation (10 %). Ces queues ont fait l'objet d'études de Dupont (¹) qui a notamment indiqué que la fraction la plus volatile renferme du dipentène (inactif) et un constituant dextrogyre qu'il n'a pu identifier. Nous avons pu identifier ce dernier comme étant du β-phellandrène.

Comme l'obtention au laboratoire d'une quantité importante de queues de distillation est très laborieuse, nous avons utilisé pour nos études des produits industriels après avoir vérifié qu'ils proviennent de l'essence de térébenthine de pin maritime. Nous en avons retiré trois fractions : A (10 %), dextrogyre, $É_{12}$ 60-70°; B (20 %), lévogyre, $É_{12}$ 90-100°; C (60 %), dextrogyre, $É_{12}$ 110-130°.

La rectification de A a donné neuf fractions dont nous avons rassemblé les propriétés physiques sous forme de tableau expérimental.

Fractions.	Poids (g),	$É_{12}$ (°C).	Couleur.	d_4^{20}.	n_D^{20}.	$[\alpha]_j$.
1.......	33	58- 61	Jaunâtre	0,8680	1,4791	+29,05
2.......	200	61- 62	»	0,8510	1,4760	+36,04
3.......	100	62	»	0,8555	1,4785	+30,09
4.......	40	62- 67	Jaune	0,8670	1,4812	+21,22
5.......	30	67- 69	Jaune plus clair	0,8800	1,4848	+ 4,31
6.......	50	69- 85	Jaune	0,9330	1,4892	−10,23
7.......	100	85- 95	»	0,9600	1,4994	−27,45
8.......	50	95-100	»	0,9323	1,4958	− 1,87
9.......	40	100-115	»	0,8580	6,4985	+ 8,74
Résidu...	40 env.					

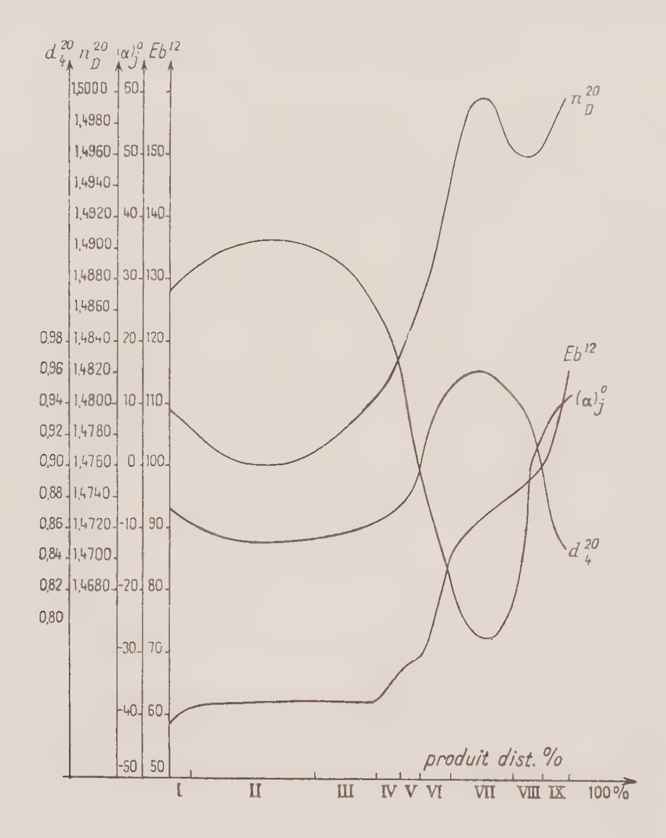
Nous avons tracé les courbes de distillation correspondantes dont l'allure générale est donnée par la figure.

En ce qui concerne les *propriétés chimiques*, nous avons étudié surtout la fraction 2. Nous avons constaté que cette fraction de cœur, qui est constituée essentiellement de dipentène, est caractérisée par une absorption d'oxygène très rapide, ce qui ne se produit pas avec le dipentène pur. La vitesse maximum de fixation de l'oxygène est de 60 ml/mn pour une vitesse d'agitation de 75 va-et-vient par minute et ceci pour un quart de molécule-gramme. Même à l'air atmosphérique le produit s'oxyde rapidement. Mais il est impossible de suivre l'évolution du phénomène par dosage iodométrique des peroxydes car nous avons constaté que ce dosage

est en défaut ici. Ceci est un argument en faveur de la présence de doubles liaisons conjuguées.

A partir de cette fraction de cœur nous avons préparé les *dérivés cristallisés* suivants :

a. Un *dérivé bromé* d'après la technique de Wallach [2] améliorée par Baeyer et Villiger [3]. Son point de fusion est de 123°. Son pouvoir rotatoire dans le chloroforme est de + 4°, donc pratiquement nul. A titre de compa-



raison nous avons préparé le tétrabromure de dipentène. Le point de fusion de ce dernier est de 123°. Le point de fusion du mélange des deux produits est de 123°; donc il n'y a pas abaissement du point de fusion par mélange. Nous avons conclu que le dérivé bromé obtenu est du tétrabromure de dipentène.

b. Un *nitrosochlorure* d'après la méthode de Wallach [4]. Son point de fusion est de 100°5-101°5; or le point de fusion du nitrosochlorure de dipentène est de 78°; ce n'est donc certainement pas du nitrosochlorure de dipentène. Nous pouvions hésiter entre le nitrosochlorure de limonène pour lequel la littérature donne les points de fusion de 103-104° (forme α) et 105-106° (forme β) et le nitrosochlorure de β-phellandrène pour lequel la littérature donne les points de fusion de 101-102° (forme α) et 100°

(forme β). Nous avons préparé le nitrosochlorure de limonène. Son point de fusion est de 103-104°. Le point de fusion du mélange de notre dérivé et du nitrosochlorure de limonène est de 96-97°. Il y a abaissement, donc il s'agit de deux corps différents. Par élimination nous pouvons affirmer que notre dérivé est du nitrosochlorure de β-phellandrène.

c. Un *nitrosite* d'après la technique de Wallach et Beschke (5). Son point de fusion est de 97-98°. Les nitrosites de limonène et de dipentène ne sont pas mentionnés dans la littérature. Par contre, les nitrosites de β-phellandrène de points de fusion 102° (pour l'α-nitrosite) et de 97-98° (pour le β-nitrosite) sont les dérivés caractéristiques classiques du β-phellandrène.

L'*anhydride maléique* ne donne pas de dérivé à la température ordinaire (différence avec l'α-phellandrène).

Le *spectre d'absorption ultraviolet* présente un maximum $\lambda_{max} = 232$ mμ) identique au maximum caractéristique du β-phellandrène (6).

Le *spectre Raman* présente les raies 1645 et 1676 caractéristiques du dipentène et les raies 1580 et 1632 attribuables au β-phellandrène.

Notons que le spectre Raman du β-phellandrène n'est pas connu, mais que nous connaissons ceux de corps de structure voisine, notamment celui du γ-pyronène.



γ-pyronène. β-phellandrène.

Le spectre Raman du γ-pyronène présente les raies suivantes : 1592 et 1640 (7); en raison de l'analogie des structures, il est légitime d'attribuer les raies 1580 et 1632 au β-phellandrène.

L'ensemble de données qui précède permet d'affirmer la présence de β-phellandrène dans la fraction 2.

Teneur en β-phellandrène de l'essence des Landes. — La diénométrie ne s'applique pas au β-phellandrène à cause de la disposition transsoïde de son système de doubles liaisons conjuguées. L'absorption de la lumière ultraviolette ne permet pas non plus d'effectuer un dosage exact; néanmoins elle permet de fixer un ordre de grandeur; en supposant que l'absorption à 232 mμ est due uniquement au β-phellandrène et en adoptant pour le coefficient d'extinction moléculaire du β-phellandrène la valeur $\varepsilon = 19\,300$ (8), nous trouvons que la fraction de cœur en contient environ 30 %, ce qui correspond pour l'essence de térébenthine globale à une teneur en β-phellandrène d'environ 1 ‰.

(*) Séance du 4 mars 1957.
(1) *Ann. Chim.*, 10, I, 1934, p. 233; *Bull. Soc. Chim.* 1942, M., p. 990
(2) *Ann. der Chem.*, 239, 1887, p. 3.
(3) *Ber. d. Chem. Ges.*, 27, 1894, p. 448.
(4) *Ann. der Chem.*, 245, 1888, p. 255; 252, 1889, p. 109; 270, 1892, p. 174.
(5) *Ann. der Chem.*, 336, 1904, p. 43; 340, 1905, p. 1.
(6) Booker, Evans et Gillam, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 1453.
(7) Gailly, *Thèse*, Paris, 1950.
(8) Davenport, Sutherland et West, *J. Appl. Chem.*, 1, 1951, p. 527.

(Faculté des Sciences, Strasbourg.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action des magnésiens sur les dinitriles* α, α'-*substitués*. Note (*) de Mlle **Monique Prétot** et M. **Jean Décombe**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une précédente Note (1), nous avons indiqué que dans l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le dinitrile $\alpha\alpha'$-diphénylglutarique, il se forme lors de la décomposition du complexe par l'eau chlorhydrique, un chlorhydrate de base organique insoluble dans l'eau et dans l'éther. Nous avions conclu provisoirement à la formation d'un mélange difficile à séparer de chlorhydrate de monoiminocétone et de monochlorhydrate de diiminocétone. Mais en répétant un grand nombre de fois cette réaction dans les conditions les plus variées (en opérant en particulier dans le toluène bouillant), on retrouve chaque fois ce même chlorhydrate présentant un point de fusion instantanée à 221°, que des cristallisations successives ne modifient pas. L'hypothèse d'un mélange ne peut plus être retenue.

Les dernières analyses ont donné les chiffres suivants : Cl = 9,92 %, N = 7,98 %, ce qui conduit à un poids moléculaire voisin de 355 pour un atome de chlore et deux atomes d'azote. Traité par la soude, ce chlorhydrate donne lieu à un dégagement d'ammoniac avec libération d'une base fondant à 160° et titrant 6,57 % d'azote, c'est-à-dire dont le poids moléculaire serait de 213 pour un atome d'azote. A première vue ce résultat est incompatible avec les précédents.

Comme d'autre part, ni le chlorhydrate, ni la base qui en dérive ne réagissent avec l'hydroxylamine et la semicarbazide, il faut exclure l'hypothèse d'une fonction cétone ou iminocétone dans leur formule de structure. En outre, l'observation minutieuse de la réaction montre qu'en opérant avec 2,25 mol de magnésien pour une de dinitrile, il n'y a aucun dégagement gazeux aussi bien au moment de l'addition du réactif qu'au moment de la décomposition du complexe. Le dinitrile diphénylglutarique ne possède donc plus d'hydrogène mobile dosable par la méthode de

Zerewitinoff, et le magnésien a complètement réagi. Or on récupère environ 30 % de dinitrile initial. Il faut en conclure que le dinitrile a additionné plus de deux molécules de magnésien, et l'on est ainsi conduit à considérer que la réaction s'effectue suivant un mécanisme déjà établi par l'un de nous ([2]), pour le dinitrile glutarique et que nous nous proposions précisément d'éviter en effectuant des substitutions en α et α'. Il y aurait addition de 5 mol de magnésien sur 2 mol de dinitrile, probablement par l'intermédiaire du dimère, selon le schéma suivant (dans lequel on a négligé, pour simplifier, les radicaux —MgX) :

$$2\left(\mathrm{CN{-}CH(C_6H_5){-}CH_2{-}CH(C_6H_5){-}CN}\right) \longrightarrow \mathrm{CN{-}CH(C_6H_5){-}CH_2{-}CH(C_6H_5){-}C({=}NH){-}C(C_6H_5)(CN){-}CH_2{-}CH(C_6H_5){-}CN}$$

$$\xrightarrow{+3\,C_2H_5MgBr} \text{(I)} \xrightarrow{\text{cyclisation}} \text{(II)} \xrightarrow{+2\,C_2H_5MgBr} \text{(III)}$$

(I)

(II)

(III)

On calcule en effet pour le dichlorhydrate de ce composé ($C_{44}H_{58}N_4$, 2ClH) : M = 715, Cl = 9,93 %, N = 7,83 %.

Quant à la base fondant à 160°, qui en résulte par perte d'ammoniac, elle doit avoir pour formule :

(IV)

On calcule en effet pour $C_{44}H_{57}ON_3$: M = 643, N = 6,53 %. Les résultats analytiques précédents deviennent immédiatement compatibles.

Nous n'avons malheureusement pas pu déterminer cryoscopiquement la masse moléculaire de la base fondant à 160°. Elle est en effet à peu près insoluble dans tous les solvants usuels, sauf dans l'alcool. En particulier, elle ne se dissout pas dans le benzène. L'acide acétique ne pouvait évidemment pas être utilisé. Des essais dans le camphre ont donné des résultats absolument incohérents en fonction des concentrations. Mais la base correspondante obtenue à partir du dinitrile glutarique ayant subi l'épreuve de la cryoscopie (*loc. cit.*), l'analogie des réactions et des résultats est trop évidente pour qu'on puisse hésiter maintenant sur la formule.

Ces résultats établissent que la dimérisation des nitriles sous l'action des magnésiens n'est pas due à la mobilité des atomes d'hydrogène en α comme le pensent certains auteurs. Nous ferons connaître dans une prochaine publication les résultats obtenus avec d'autres dinitriles et nous verrons que la tétrasubstitution en α et α', qui rend évidemment la dimérisation impossible, ne donne pas lieu pour autant à des réactions normales de Blaise, la tendance à la cyclisation des diimines intermédiairement formées sous l'action des magnésiens, conduisant à des bases dérivées d'hétérocycles azotés. De par leur structure même, les dinitriles 1.4 et 1.5 ne peuvent pas servir à préparer des dicétones 1.4 et 1.5 par cette méthode. Rappelons que dans un travail récent, Mme Brini [3] en utilisant des dinitriles $CN—(CH_2)_n—CN$ dans lesquels n est supérieur à 3, a réussi à préparer, par action de magnésiens à radicaux lourds, quelques dicétones avec des rendements, d'ailleurs très variables, compris entre 20 et 50 %.

(*) Séance du 4 mars 1957.

(1) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1332.

(2) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 269.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 339.

(*Faculté des Sciences, Dijon, Côte d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de morpholones-2 et d'hydroxyaminoacides par action d'époxypropane sur les sels de sodium des α-aminoacides.* Note (*) de M. **Maurice Pascal**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'addition des sels de sodium d'α-aminoacides sur l'époxypropane conduit facilement à des hydroxyaminoacides qui, par hétérocyclisation immédiate, fournissent les lactones correspondantes : les morpholones-2. La formule de ces dernières, qui résulte de leur synthèse directe par action du chloracétate de sodium sur l'aminoalcool, met en évidence la rupture du pont oxydique selon le mode habituel.

Les réactions suivantes ont été réalisées. Elles conduisent à admettre la fixa-

tion de l'azote sur le carbone primairé de l'époxyde.

(1) $CH_3{-}CH{-}CH_2$ (époxyde, pont O) $+ CH_3NH.CH_2CO_2Na$ $\xrightarrow{ClH}$

(2) $CH_3.CHOH.CH_2.NHCH_3 + ClCH_2CO_2Na$ $\nearrow$

→ CH_3, $CH_3{-}$, CO, O (I)

(3) $2CH_3.CH{-}CH_2$ (époxyde, pont O) $+ NH_2CH_2CO_2Na$ $\xrightarrow{ClH}$

(4) $(CH_3.CHOH.CH_2)_2NH + ClCH_2CO_2Na$ $\nearrow$

→ CH_3, O, CO, $>NCH_2CHOHCH_3$ (II)

Dans ce dernier cas il y a intervention de deux moles d'époxyde.

1. Diméthyl-4.6 morpholone-2 [formule (I)]. — *a. Préparation par action d'époxypropane sur le* N-*méthylaminoacétate de sodium* (réaction 1). — A 1/10e de mole de sarcosine traitée par la quantité équivalente de soude, en solution aqueuse environ 4 M, on ajoute 1/10e de mole d'époxypropane. Après quelques heures, la réaction terminée, on neutralise par ClH jusqu'à pH 6. Après concentration au maximum, au bain-marie, on distille trois fois sous pression réduite. Rdt 65 % en diméthyl-4.6 morpholone-2. Liquide incolore à réaction basique. $É_4$ 92-94° C; $É_{20}$ 114-116° C. $C_6H_{11}NO_2$, calculé %, N 10,85; trouvé %, N 10,50.

b. Dérivés préparés à partir de la diméthyl-4.6 morpholone-2. — Chlorhydrate. — Cristallisé dans éthanol. $C_6H_{11}NO_2$, ClH, calculé %, Cl 21,43; trouvé %, Cl 21,39 (ionisé).

Picrate. — Recristallisé dans éthanol F 160-162° C.

Ammonium quaternaire à partir d'iodure d'éthyle. — $C_8H_{16}NO_2I$, calculé %, I 44,54; trouvé %, I 44,50 (ionisé).

Complexe cuivrique de l'acide N.N-*méthyl (hydroxy-2 propyl) aminoacétique.* — Préparé directement par chauffage d'une solution aqueuse de diméthyl-4.6 morpholone-2 avec de l'oxyde cuivrique; il cristallise en prismes rectangulaires bleus. Les hydroxydes alcalins ne précipitent pas $Cu(OH)_2$ de ce complexe même à chaud et à pH très élevé [propriété étudiée quantitativement pour d'autres complexes d'hydroxyaminoacides (1)].

$[CH_3CHOHCH_2N(CH_3)CH_2CO_2]_2Cu$ (séché à 80° C sous vide), calculé %, Cu 17,87; N 7,87; trouvé %, Cu 17,84; N 7,68.

c. Préparation de la diméthyl-4.6 morpholone-2 par action du chloracétate de sodium sur la N-*méthylisopropanolamine* (réaction 2). — On chauffe 4 h à reflux, en solution aqueuse concentrée, des quantités équimoléculaires de ces deux composés, on concentre, et distille sous pression réduite (donne les

mêmes dérivés que ceux décrits ci-dessus en *b*). $(C_6H_{12}NO_3)_2Cu$, calculé %, Cu 17,87; trouvé %, Cu 17,85.

2. Isopropylol-4 méthyl-6 morpholone-2. [formule (II)]. — *a. Préparation par action d'époxypropane sur l'aminoacétate de sodium* (réaction 3). — On applique le mode opératoire précédent (*a*) avec 2/10e de mole d'époxypropane pour 1/10e de mole de glycocolle. Par distillation sous pression réduite on obtient l'isopropylol-4 méthyl-6 morpholone-2 avec un rendement de 70 %. $É_1$ 151-155° C. $É_{20}$ 190-192° C liquide visqueux à réaction légèrement basique, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

b. Dérivés caractéristiques obtenus avec l'isopropylol-4 méthyl-6 morpholone-2. — *Chlorhydrate.* — Recristallisé dans alcool+éther F 192-195° C. $C_8H_{15}NO_3,HCl$, calculé %, Cl 16,94; trouvé %, Cl 16,70 (ionisé).

Acide N. N-*bis-(hydroxy-2 propyl) aminoacétique.* — En solution aqueuse ces morpholones s'hydrolysent lentement, dans le cas de (II) l'aminoacide formé cristallise facilement; on parvient à obtenir rapidement ce dernier par chauffage de quelques heures à 130° C d'une solution aqueuse diluée de (II), après concentration et addition d'alcool l'acide N.N-bis-(hydroxy-2 propyl) aminoacétique cristallise F 145-146° $C_8H_{17}NO_4$, calculé %, N 7,33 %; trouvé %, N 7,48 %.

Chauffé sous vide cet hydroxyaminoacide se lactonise en redonnant l'isopropylol-4 méthyl-6 morpholone-2 qui distille.

Complexe cuivrique de l'acide N.N-*bis-(hydroxy-2 propyl) aminoacétique.* — Préparé par chauffage d'oxyde cuivrique, avec une solution aqueuse de (II), ou de l'aminoacide précédent. Cristaux bleus peu solubles dans l'eau.

$[(CH_3CHOHCH_2)_2NCH_2CO_2]_2Cu$, (séché à 80° C sous vide) calculé %, Cu 14,32; N 6,31; trouvé %, Cu 14,35; N 6,39.

c. Préparation de l'isopropylol-4 méthyl-6 morpholone-2 par action du chloracétate de sodium sur la diisopropanolamine (réaction 4). — On chauffe en solution aqueuse concentrée, 4 h à reflux, des quantités équimoléculaires de ces deux composés, après concentration on distille sous pression réduite. $É_1$ 151-155° C. (Donne les dérivés ci-dessus *b*) $(C_8H_{16}NO_4)_2Cu$, calculé %, Cu 14,32; trouvé %, Cu 14,30.

En raison de son bon rendement et de sa commodité, cette réaction des sels de sodium d'α-aminoacides sur les époxydes, fournit une méthode de préparation des morpholones-2, qui peut être avantageusement rapprochée de celles utilisées jusqu'ici dans ce domaine ([2]), ([3]).

(*) Séance du 4 mars 1957.

(1) M. Pascal, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 185.

(2) E. Knorr, *Ann. Chem.*, 307, 1899, p. 199.

(3) Kiprianov, *Ukrains. khem. zhurn*, 2, 1926, p. 236; 5, 1930, p. 353; 6, 1931, p. 93.

(*Institut de Chimie, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques aryl-et aroyl-azides.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les principales relations spectrales qualitatives entre les aryl-et aroyl-azides sont, très souvent, analogues à celles observées respectivement pour les aryl-et aroyl-amines N-formylées correspondantes. L'effet spectral de la fixation du groupement N_3 sur le noyau benzénique et ses dérivés monosubstitués est compatible plutôt avec la formule $Ar.N\langle{}^{N}_{N}\|$ qu'avec la formule Ar.N : N ⋮ N.

Au cours des recherches chimiques et physiques sur les dérivés de l'hydrazine j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen des composés des types $R.N_3$ et $R.CO.N_3$, formés, entre autres, par déshydratation respectivement des $R.N(NO).NH_2$ et $R.CO.N(NO).NH_2$.

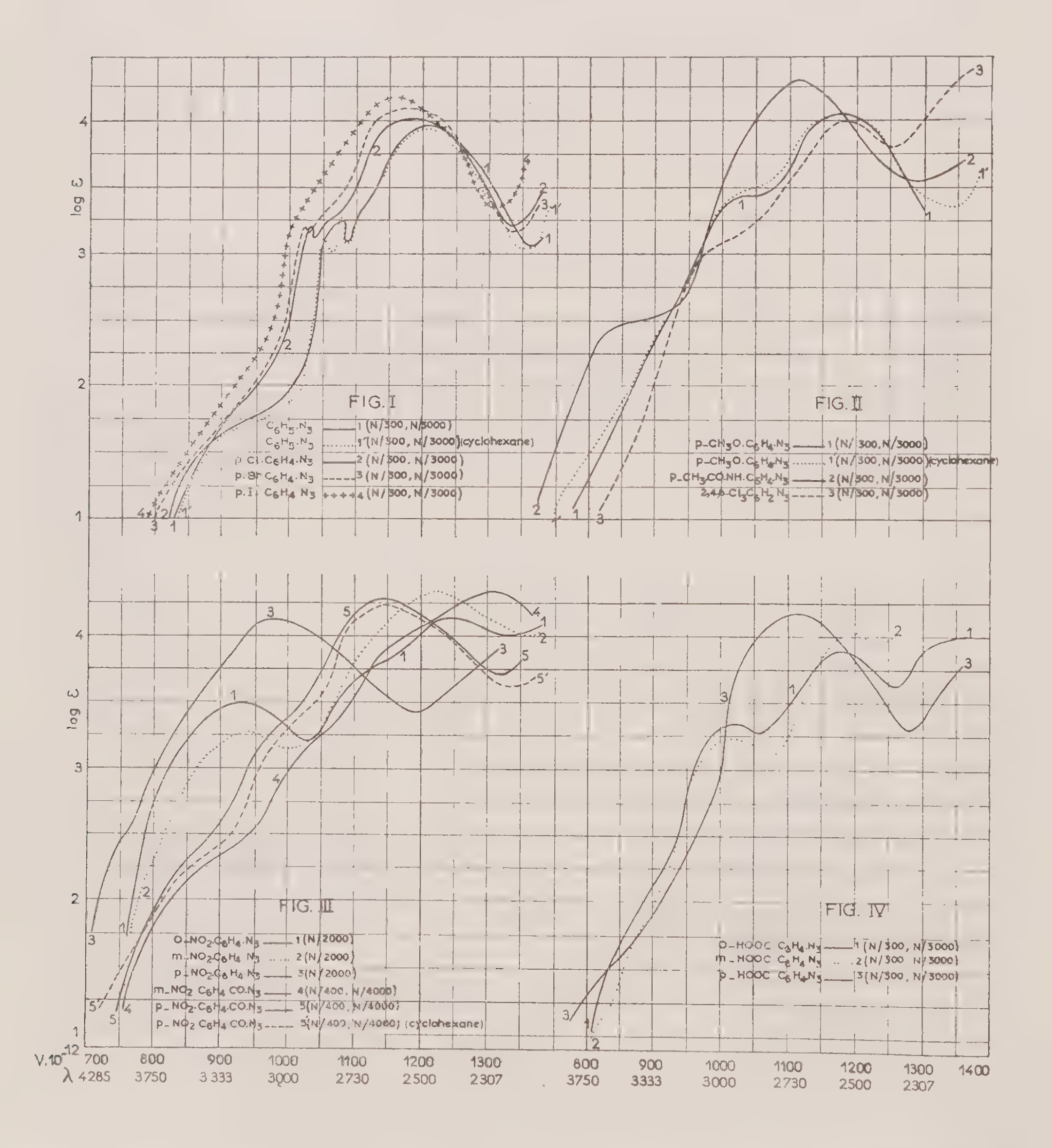
La présente Note contient quelques résultats de ces recherches concernant plus particulièrement l'absorption dans l'ultraviolet des aryl-et aroyl-azides suivants [$X.C_6H_4.N_3$ (où X = H, Cl, Br, I, CH_3O, $CH_3.CO.NH$, COOH, NO_2) et $NO_2.C_6H_4.CO.N_3$] : phénylazide (I, 1) [1], *p*-chlorophénylazide (I, 2), *p*-bromophénylazide (I, 3), *p*-iodophénylazyde (I, 4), o-, o′-, *p*-trichlorophénylazide [2] (II, 3; F 60°, aiguilles incolores dans l'éther + éther de pétrole. Analyse : $C_6H_2N_3Cl_3$, calculé %, C 32,58; H 0,90; N 19; trouvé %, C 32,76; H 1,12; N 18,88), *p*-méthoxyphénylazide (II, 1), *p*-acétaminophénylazide (II, 2), *o*-nitrophénylazide (III, 1), *m*-nitrophénylazide (III, 2), *p*-nitrophénylazide (III, 3), *o*-carboxyphénylazide (IV, 1), *m*-carboxyphénylazide (IV, 2), *p*-carboxyphénylazide (IV, 3), *m*-nitrobenzazide (III, 4) et *p*-nitrobenzazide (III, 5).

La comparaison des courbes représentant les résultats des mesures spectrales de ces substances avec les courbes d'absorption d'autres dérivés du benzène montre que les principales relations spectrales qualitatives entre les aryl- et aroyl-azides sont, en général, analogues à celles observées respectivement pour les aryl- et aroyl-amines N-formylées correspondantes. On constate, plus spécialement, que :

1° le remplacement d'un H du benzène par le N_3 se traduit par un effet spectral qui se rapproche bien plus de celui qui accompagne l'introduction dans le benzène d'un groupement —NH.COH [3] (ou —NH.CO.R avec R=alcoyle) que de l'effet d'halogénation (ioduration, bromuration, chloruration, fluoruration) de ce carbure;

2° les effets spectraux des substitutions effectuées sur le phénylazide et le benzazide sont, très fréquemment, voisins de ceux observés pour l'acétanilide [4] et la benzamide [5];

3° Les courbes d'absorption des aryl- et aroyl-azides étudiés sont voisines [6] respectivement des courbes des aryl- et aroyl-amines N-formylées correspondantes, excepté le *o*-, *o'*-, *p*- trichlorophénylazide. Ce composé se rapproche, du point de vue spectral, plutôt du *p*-chlorophénylazide que de la *s*-trichloraniline N-formylée [7]; par suite, l'effet spectral ortho anomal constaté dans le



cas des *o*-substitutions de la formanilide et de l'acétanilide ne s'observe pas, du moins dans les conditions expérimentales utilisées pour le phénylazide. Si toutefois l'effet spectral ortho anomal de certains substituants du phénylazide existe, il doit être très faible par rapport à l'effet des mêmes substituants fixés sur l'acétanilide.

Si l'on se limite aux formules classiques des azides R.N$\langle{N \atop N}|$ (I) et R.N:N:N (II), et si l'on tient compte des relations spectrales entre les groupements CO et N:N ([8]), on peut admettre que l'effet spectral de la fixation du groupement N_3 sur le benzène et ses dérivés monosubstitués est, dans une certaine mesure, compatible, plutôt avec la formule (I) qu'avec la formule (II). Je poursuis ces recherches en vue de préciser le domaine de validité des relations précédentes.

(*) Séance du 4 mars 1957.

([1]) Les chiffres romains et arabes des parenthèses indiquent respectivement le numéro des figures et des courbes. Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 %. Les absorptions des solutions alcooliques et cyclohexaniques étant, en général, voisines, je ne donne ici que l'absorption des solutions alcooliques sauf pour les : phénylazide, *p*-méthoxyphénylazide et *p*-nitrobenzazide, pour lesquels sont également donnés les spectres de leurs solutions cyclohexaniques.

([2]) Cette substance a été préparée, comme la plupart des arylazides étudiés, par traitement du sel de diazonium de la *s*-trichloraniline avec le NH_2NH_2, H_2O ou avec le N_3Na.

([3]) *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 109 et recherches inédites.

([4]) *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 220.

([5]) *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 534.

([6]) Sauf leurs bandes de faible intensité (inflexions) situées au-delà de 3 000 Å, dont la nature sera discutée dans un Mémoire ultérieur.

([7]) *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 764.

([8]) *Comptes rendus*, **225**, 1947, p. 246.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les trioxo-2.4.6 pipéridines substituées.* Note (*) de MM. **Joseph Redel** et **Jacques-Pierre Martinaud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Par condensation des chlorures des acides cyanacétiques substitués avec le malonate d'éthyle, suivie de cyclisation au moyen d'acides sulfurique-acétique, nous avons obtenu des produits possédant le noyau de la trioxo-2.4.6 pipéridine. Une recherche analytique nous a démontré que dans ces substances le groupe cétonique en 4 est énolisé, ils dérivent donc de l'hydroxy-4 glutaconimide (II).

L'article de H. Röhnert ([1]) sur la synthèse des trioxo-2.4.6-pipéridines substituées nous incite à publier les résultats que nous avons obtenus dans ce domaine, qui, depuis un certain temps, fait l'objet de nos recherches.

Nous avons préparé les produits de cette série par la méthode générale qui consiste à condenser les chlorures des acides cyanacétiques substitués avec le malonate d'éthyle ou le méthylmalonate d'éthyle. Les cyanacétylmalonates d'éthyle substitués ainsi obtenus se cyclisent facilement par

R^1.	R^2.	R^3.	R^4.	R^5.	F (°C). Tube capill. (sans correction).	Formule.	C %. Calculé.	C %. Trouvé.	H %. Calculé.	H %. Trouvé.	N %. Calculé.	N %. Trouvé.	Énolisation (%).
C_2H_5	C_2H_5	H	H	H	223–224	$C_9H_{13}O_3N$	59,02	58,90 59,0	7,10	7,10 7,16	7,65	7,57 7,60	98,5 98,4
C_6H_5	CH_3	H	H	H	252–253	$C_{12}H_{11}O_3N$	66,4	66,12 66,25	5,07	5,26 5,27	6,46	6,41 6,46	– –
C_6H_5	C_2H_5	H	H	H	252–253	$C_{13}H_{13}O_3N$	67,5	67,22 67,12	5,63	5,69 5,73	6,07	6,03 6,01	101,4
C_6H_5	C_2H_5	CH_3	H	H	198–200	$C_{14}H_{15}O_3N$	68,6	67,91 68,02	6,12	6,16 6,13	5,71	5,60 5,67	99,5 99,5
C_6H_5	C_2H_5	H	CH_3	H	182–184	$C_{14}H_{15}O_3N$	68,6	68,57 68,62	6,12	6,17 6,25	5,71	5,73 5,78	– –
C_6H_5	C_2H_5	H	H	CH_3	158–159	$C_{14}H_{15}O_3N$	68,6	68,36 68,21	6,12	6,24 6,31	5,71	5,68 5,75	101,8
C_6H_5	C_2H_5	H	CH_3	CH_3	129–130	$C_{15}H_{17}O_3N$	69,5	69,40 69,51	6,56	6,66 6,66	5,41	5,39 5,43	– –
C_6H_5	C_2H_5	CH_3	CH_3	CH_3	145–146	$C_{16}H_{19}O_3N$	70,3	69,90 70,01	6,96	6,94 6,97	5,13	5,29 5,31	– –
C_6H_5	C_2H_5	H	$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	CH_2	136–137 (*)	$C_{22}H_{30}O_7N_2$ (*)	60,82	60,76 60,68	6,91	7,04 7,08	6,45	6,65 6,64	
C_6H_5	C_3H_7	H	H	H	255–256	$C_{14}H_{15}O_3N$	68,6	68,15 68,11	6,12	6,17 6,26	5,71	5,64 5,70	– –
C_6H_5	C_3H_7	CH_3	H	H	200–201	$C_{15}H_{17}O_3N$	69,5	69,43 69,46	6,56	6,58 6,61	5,41	5,31 5,36	–

(*) Sous forme d'un oxalate acide.

chauffage dans le mélange d'acides sulfurique-acétique en donnant les imides correspondantes (I).

$$\begin{matrix}R^1\\R^2\end{matrix}\!\!>\!C(CN){-}COOH \rightarrow \begin{matrix}R^1\\R^2\end{matrix}\!\!>\!C(CN){-}COCl + C_2H_5O{-}Mg{-}C(R^3)(COOC_2H_5)_2$$

$$\rightarrow \begin{matrix}R^1\\R^2\end{matrix}\!\!>\!C(CN){-}CO{-}C(R^3)(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{\text{Cyclisation}}$$

(I) : O, R¹, R², 1, 2, 3, 4, 5, 6, R³, O, N, O, H

(II) : OH, R¹, R², R³, O, N, O, H

Röhnert ([1]) a préparé des dérivés de (I) dans lesquels $R_1 = R_2 = C_2H_5$ et R^3 est l'hydrogène, méthyl, éthyl, butyl ou phényl, en leur attribuant la formule de la céto-4 glutarimide [form. (I)]. Nous avons constaté par titration d'après K. H. Meyer ([2]) qu'en réalité le groupement cétonique en 4 est énolisé et par conséquent il s'agit des dérivés de l'hydroxy-4 glutaconimide [form. (II)]. Cette énolisation n'est d'ailleurs pas surprenante étant donné que les β-dicétones existent le plus souvent sous forme énolique.

Par réaction de substitution sur (II) on abouti aux substances de formule générale (III)

(III) : OR⁴, R¹, R², R³, O, N, O, R⁵

Les produits suivants ont été préparés [*cf.* form. (III)].

Les substances avec OH libre en position 4 ($R^4 = H$) sont titrables à la soude en présence de phénolphtaléine.

Un Mémoire détaillé paraîtra prochainement dans le *Bulletin de la Société Chimique.*

(*) Séance du 4 mars 1957.

([1]) *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 118.

([2]) *Ber.*, 44, 1911, p. 2718.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition de Favorsky résultant de l'action du phénate de sodium sur certaines cétones α-halogénées.* Note (*) de Mme **Marianne Kopp-Mayer**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Certaines cétones α-halogénées, conduisent, sous l'action du phénate de sodium, aux esters phénylés résultant de la transposition de Favorsky à condition que l'un ou l'autre des carbones voisins du carbonyle soit exempt de radicaux substituants.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que les réactifs nucléophiles faiblement basiques, tels que le phénate de sodium, par action sur deux cétones α-halogénées (I*a* et I*b*) donnaient lieu non seulement à la réaction de substitution, comme il était admis jusqu'alors (2), (3), mais également à la transposition de Favorsky. Nous avions de plus montré que la proportion des deux produits de substitution (II*a* et II*b*) et de transposition (III*a* et III*b*) était dépendante de la nature des radicaux R″ et R‴. Une étude plus systématique de cette réaction a montré le bien-fondé de ces premières constatations.

L'objet de la présente Note est d'étudier l'influence de la structure des cétones α-chlorées, soumises à l'action du phénate de sodium sur la vitesse relative de deux des réactions en compétition, à savoir la réaction de substitution (schéma 1) et la réaction de transposition (schéma 2) (5). En effet, le rapport entre la vitesse de transposition et la vitesse de substitution, v_t/v_s, rapport qui détermine le résultat final de la réaction, varie avec la structure des cétones α-chlorées.

	R	R′	R″	R‴
a (4)	C_6H_5	H	H	H
b (4)	C_6H_5	H	H	CH_3
c	⌞$(CH_2)_5$⌟		H	H
d	CH_3	CH_3	H	H
e (4)	H	H	H	C_6H_5
f	H	H	C_6H_5	C_6H_5
g	⌞$(CH_2)_5$⌟		⌞$(CH_2)_5$⌟	
h (4)	C_6H_5	H	H	C_6H_5
i	H	⌞$(CH_2)_3$⌟		H

Les résultats de cette étude nous amènent à faire quelques constatations :

1° Dans le cas des cétones (I*c*), (I*d*), (I*e*) et (I*f*) il y a transposition. Pour deux d'entre elles (I*c*) et (I*d*), le carbone α′ n'est pas substitué (R″=R‴=H).

Les deux cétones (I*e* et I*f*) ne comportent pas de radicaux sur le carbone α, porteur du chlore ($R = R' = H$). En considérant les stades intermédiaires de la réaction (schéma 2) on constate que malgré la différence notable existant entre les ions carbéniates (A) provenant d'une part des cétones (I*c*) et (I*d*) et d'autre part des cétones (I*e*) et (I*f*), les composés cyclopropaniques (B) qui leur font suite présentent une similitude de structure [7]. En effet, un des carbones (α et α') de la cyclopropanone (B) intermédiaire provenant tant des cétones (I*c*) et (I*d*) que des cétones (I*e*) et (I*f*) ne comporte pas de radicaux substituants.

2° Dans le cas des trois dernières cétones (I*g*, I*h*, I*i*) dont les carbones α et α' comportent au moins un substituant, nous avons constaté uniquement la réaction de substitution. En effet, pour ces composés, nous n'avons pas pu isoler de produit transposé.

En conclusion, pour que la transposition de Favorsky, lors de l'action du phénate de sodium, soit le processus prédominant, il est nécessaire que soit le carbone α soit le carbone α' ne comporte pas de radicaux substituants. La présence d'un radical en chacun de ces deux points modifie le rapport v_t/v_s et, par suite, change la nature du produit de la réaction.

Partie expérimentale. — *Action du phénate de sodium sur les cétones α-chlorées.* — 1,5 mol de phénol dissous dans 1500 ml de dioxane anhydre est additionné de 1,5 atome de sodium. Lorsque le sodium a fini de réagir on ajoute 1 mol de cétone α-chlorée (I) et on chauffe à reflux de 2 à 6 h (sauf pour I*f* : 20 h). On chasse le dioxane sous vide, puis le mélange réactionnel est repris par l'eau et épuisé à l'éther. L'éther est ensuite lavé à la soude puis à l'eau jusqu'à neutralité. La solution éthérée est séchée sur sulfate de magnésium et le résidu distillé sous vide.

Les produits de la réaction constituant le mélange ont été identifiés comme suit :

α-phénoxycétone (II) :

1° Le mélange est traité par du chlorhydrate d'hydroxylamine soit en solution dans l'alcool aqueux en présence d'acétate de sodium, soit en solution dans la pyridine. On isole ainsi l'α-phénoxyoxime correspondant à l'α-phénoxycétone;

2° Le mélange est traité par l'hydrure d'aluminium et de lithium. On isole ainsi l'α-phénoxyalcool correspondant à l'α-phénoxycétone.

Phénoxyester de transposition (III ou IV) :

1° Le mélange est traité par l'acide sulfurique concentré. L'acide ainsi formé est transformé en chlorure d'acide puis en anilide. Ainsi est isolé l'anilide correspondant au phénoxyester;

2° Le mélange est traité par le dérivé bromomagnésien de l'aniline. On isole ainsi l'anilide correspondant au phénoxyester;

3° Le mélange est traité par de la potasse alcoolique. L'acide correspondant au phénoxyester est ainsi isolé.

Ci-dessous sont consignés les rendements en ester de transposition et en α-phénoxy-cétone ainsi que les constantes des composés obtenus.

(IV*c*)	Rdt 40 %	É$_{15}$ 150-152°	Acide	É$_{15}$ 126-128°	Anilide F 108-109° (10)
(IV*d*) }	» 47 %	É$_{15}$ 93-95° (10)	Anilide	F 129-130° (10)	
(II *d*) }			Oxime	F 93-95°	
(IV*e*)	» 17 %	É$_{1}$ 147-150° (1)	Anilide	F 97°	
(IV*f*) }	» 57 %	F 69-70°	Acide	F 155° (10)	
(II *f*) }			Oxime	F 69-70°	
(II *g*)	» 83 %	F 68°	Alcool	É$_{0,1}$ 158-160°	
(II *h*)	» 60 %	É$_{0,5}$ 190-192° F 68° (10)	Alcool	F 83°	
(II *i*)	» 60 %	É$_{11}$ 159-160° F 64° (10)	Oxime	F 101-102° (10)	

(*) Séance du 4 mars 1957.

(1) M. Kopp-Mayer, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1115.

(2) G. Richard, *Thèse Sciences*, Nancy, 1936.

(3) Bibliographie dans la mise au point de R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. D. 35.

(4) Cette cétone α-chlorée, ainsi que l'α-phénoxycétone qui en dérive existe sous deux formes stéréoisomères mais elles n'ont pas été séparées.

(5) Il a été signalé (6) parmi les autres réactions en compétition celle d'élimination et celle de réduction. Nous avons également constaté de telles réactions. Ce travail fera l'objet d'une publication ultérieure.

(6) B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1363.

(7) Ce mécanisme de la transposition de Favorsky est étayé par des données expérimentales (8) et théoriques (9).

(8) R. B. Lottpeld, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4707.

(9) J. G. Burr et M. J. S. Dewar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, p. 1201.

(10) Ce composé a déjà été décrit par d'autres auteurs.

MINÉRALOGIE. — *Étude en microscopie électronique de l'altération des cristaux de kaolinite.* Note de Mme **Agnès Oberlin** (**Mathieu-Sicaud**) et M. **Cyrille Tchoubar**, présentée par M. Charles Mauguin.

Un échantillon de kaolinite est soumis pendant 31 jours à une alternance régulière de lessivages par l'eau, en cycle fermé, et de chauffages à 80°. Le changement de faciès des particules est étudié en microscopie électronique. Les microcristaux altérés s'enroulent en tubes, dont la forme est celle de l'halloysite.

Au cours d'une étude minéralogique des gisements argileux primaires du Sahara Central, des échantillons de kaolinite ont été prélevés, purifiés et étudiés.

L'observation au microscope électronique montre une variation progressive de la forme des microcristaux en fonction de la profondeur de prise de l'échantillon. En effet la kaolinite provenant d'une galerie souterraine d'exploitation, montre un faciès normal, c'est-à-dire des plaquettes pseudo-hexagonales bien formées; au contraire, dans un prélèvement effectué à la surface du sol, la plupart des particules sont plus ou moins enroulées en forme de tubes. Cet aspect est voisin de celui de l'halloysite [1]. Ces observations suggèrent une altération due sans doute aux conditions climatiques. En effet, au Sahara Central, la température peut atteindre 80° à la surface du sol et celui-ci est donc exposé à une alternance de dessiccations brutales et de lessivages par les eaux de ruissellement au cours des pluies d'orage. Ces dernières quoique rares, ont lieu plusieurs fois par an.

Nous avons tenté de reproduire expérimentalement des conditions analogues. A cet effet, un fragment de kaolinite reconnue exempte de particules enroulées a été placé alternativement pendant 12 h dans un appareil permettant une circulation d'eau intermittente, en cycle fermé [2], puis dans une étuve réglée à une température inférieure à 80°. L'expérience de percolation-dessiccation alternées a été poursuivie durant 31 jours.

Au bout de ce temps, la kaolinite a été mise en suspension dans l'eau et l'observation comparative de l'argile traitée et de l'argile brute a montré un net enrichissement en fraction fine des échantillons altérés. Deux tubes à essais contenant l'un de la kaolinite brute en suspension dans l'eau, l'autre de la kaolinite traitée 31 jours, sont laissés au repos 5 jours. Le premier ne contient plus de particules en suspension, le second contient encore 16 % en poids d'argile en suspension.

Les argiles traitées ont été observées comme les argiles naturelles, au microscope électronique. Les particules sont mises en suspension dans l'eau. Une goutte de cette suspension convenablement diluée est déposée sur un porte-objet, préalablement couvert d'une membrane support de carbone. Les préparations ont été ombrées au cuivre sous un angle de 10°; ceci permettant d'évaluer l'épaisseur des particules.

L'examen des kaolinites naturelles montre que l'enroulement des microcristaux se fait sur les particules les plus minces, d'épaisseur inférieure à 40 Å et suivant l'un des axes cristallographiques *a* ou *b*.

Les kaolinites traitées ont été examinées à différentes phases du traitement : les prélèvements correspondent à 10, 17 et 31 jours de percolation-dessiccation. Au début du traitement l'examen des préparations n'a montré aucun enroulement de particule, mais seulement un clivage suivant (001) qui amincit les cristaux progressivement. Ce n'est qu'à partir de 17 jours que les particules d'épaisseur inférieure à 50 Å ont commencé à se replier. Le dernier prélèvement (au bout de 31 jours)

a montré environ 30 % en nombre de particules enroulées et très minces, leur épaisseur est comprise entre 3 et 5 feuillets.

Ces expériences suggèrent que l'altération secondaire, en surface, des gisements de kaolinite, produit un clivage des microcristaux suivant (001). A la limite extrême, on peut avoir désorganisation complète des feuillets suivant la perpendiculaire à (001), ce qui permettrait aux particules de s'enrouler librement. D'autre part, l'observation d'un faciès tubulaire permet de supposer la formation d'halloysite. La suite de ce travail tentera d'établir qu'il en est ainsi par détermination de la structure à l'aide de la diffraction électronique.

(1) T. F. Bates, F. A. Hildebrand et A. Swineford, *Am. Minér.*, 35, 1950, p. 463-484.

(2) C. Guillemin, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 1956, p. 7-89.

GÉOPHYSIQUE. — *Essai d'interprétation des anomalies gravimétriques de l'Algérie orientale*. Note (*) de MM. **Jean Lagrula** et **Alexis Lambert**, présentée par M. Pierre Lejay.

Dans une Note antérieure (1), nous avons examiné les anomalies gravimétriques du Hodna. Depuis, l'un de nous (J. L.), a effectué de nouvelles déterminations beaucoup plus serrées et plus précises que les anciennes, au moyen d'un gravimètre Western, non seulement dans le Hodna, mais dans toute l'Algérie orientale. De la documentation ainsi obtenue et présentée sous forme de cartes d'anomalies isostatiques, nous allons tirer quelques conclusions générales, réservant l'étude des détails à une publication plus étendue. Le système utilisé est celui d'Airy, avec la profondeur de compensation T = 30 km.

1. Entre Boghari et le chott Melrhir, une zone d'anomalies négatives très marquées et continues coïncide sur presque toute sa longueur avec un bassin néogène auquel s'adjoignent vers l'Est d'épaisses couches plio-quaternaires affectées de plis récents. Les minima (— 50 mgals environ) correspondent aux aires synclinales les plus creuses, les maxima à des axes anticlinaux. Toutefois les anomalies restent négatives sur le « seuil de Biskra » où les plis de l'Atlas Saharien affleurent largement en l'absence de toute couverture récente : *si l'essentiel de nos anomalies négatives relève de la sédimentation récente, un résidu doit faire l'objet d'une autre explication, et comme la considération d'un degré notable de régionalité semble exclue* (2), *on est enclin à lier ce résidu à une orogénèse vivante.*

L'aspect de cette zone a incité l'un de nous (A. L.) à reconsidérer l'his-

toire stratigraphique et tectonique des régions situées de part et d'autre du « seuil de Biskra » et à relever une identité parfaite des séries néogènes et mio-quaternaires, ainsi que des jeux tectoniques.

2. Une autre zone d'anomalies négatives confondue avec la première de Boghari à M'Sila, s'en détache au-delà, gagnant vers le Nord-Est les hautes plaines du Constantinois, en direction de la vallée de la Medjerda. Elle paraît correspondre à la partie la plus profonde d'une vaste plicature en creux d'âge miocène qui marquerait la limite sud des nappes de glissement (front sud-tellien).

De ce dispositif structural, déformé par les orogénèses et les érosions ultérieures, ne subsisteraient que des reliquats modestes, à l'échelle des anomalies (— 20 mgals comme ordre de grandeur) de cette zone pourtant remarquable par sa continuité sur plus de 500 km.

3. Il est surprenant de constater qu'un autre accident, très récent celui-là, la « flexure saharienne » ([3]), qui suivrait d'un bout à l'autre la bordure méridionale de l'Atlas Saharien, n'est nullement marquée sur la carte gravimétrique. *Les domaines atlasique et saharien ne sont peut-être pas aussi différenciés qu'on l'admet généralement.*

4. Hormis quelques zones assez localisées, c'est surtout dans la région littorale qu'on note des anomalies positives, atteignant 60 mgals; elles sont atténuées dans les bassins de sédimentation récente mais si l'on applique à ces derniers non pas une « correction géologique » rigoureuse, pour laquelle les éléments font défaut, mais une retouche grossièrement évaluée, on obtient des isanomales sensiblement parallèles à la bordure continentale arrêtée à l'isobathe 200. Nous complétons ainsi une constatation antérieure ([2]), en remarquant que le plateau continental se développe largement en Algérie orientale en direction du détroit siculo-tunisien; l'isanomale + 40 abandonne le littoral à l'Est du massif de Collo et passe vers l'île de la Galite ([2]).

La localisation à une étroite bande littorale des massifs métamorphiques paléozoïques incitait à leur imputer nos anomalies positives ([2]).

L'examen détaillé de notre récente documentation gravimétrique semble impliquer un autre phénomène, responsable aussi de l'établissement de la bordure continentale.

(*) Séance du 4 mars 1957.

([1]) J. Lagrula et A. Lambert, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 774.

([2]) J. Lagrula, *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, 1951.

([3]) R. Laffite, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 9, 1939, *fig.* 1-6, *pl.* XIII, p. 135-159.

OCÉANOGRAPHIE. — *Les mouvements radiaux de Hamel lorsqu'il existe une force de Coriolis et la structure de certains courants océaniques.* Note (*) de M. **Bernard Saint-Guily**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les mouvements radiaux de Hamel subsistent en présence d'une force de Coriolis de paramètre constant ou fonction de la variable angulaire, et ce paramètre figure seulement dans la relation donnant la pression. L'étude de ces mouvements confirme l'existence de contre-courants dans les océans en particulier dans le Gulf-Stream.

Les hypothèses qui caractérisent les mouvements de Hamel [1] sont pratiquement les suivantes; le mouvement est plan, permanent, et dans un système de coordonnées polaires (r, θ), la composante angulaire de la vitesse est nulle, alors que la composante radiale u a pour expression

(1) $$u = -\frac{1}{r} u_0(\theta).$$

Nous admettons en outre qu'il existe une force de Coriolis de paramètre $\lambda = 2\omega \sin\varphi$ où ω désigne la vitesse angulaire de rotation de la terre et φ la latitude, et que la viscosité du fluide considéré est une viscosité virtuelle d'origine turbulente définie par un coefficient μ beaucoup plus important que le coefficient de viscosité réel. Dans ces conditions les équations du mouvement s'écrivent, si p désigne la pression

(2) $$\left\{\begin{aligned} r\frac{\partial p}{\partial r} &= \frac{u_0^2}{r^2} - \frac{\mu}{r^2}\frac{d^2 u_0}{d\theta^2};\\ \frac{\partial p}{\partial \theta} &= \lambda u_0 - \frac{2\mu}{r^2}\frac{du_0}{d\theta};\end{aligned}\right.$$

et l'on en déduit les deux relations

(3) $$\frac{d^2 u_0}{d\theta^2} + 4u_0 - \frac{u_0^2}{\mu} = c;$$

(4) $$p = p_0 + \lambda\int u_0\, d\theta - \frac{2\mu}{r^2} u_0 + \frac{\mu c}{2r^2};$$

où c et p_0 sont des constantes d'intégration.

Passons à des variables sans dimension, introduisons en particulier un nombre de Reynolds virtuel $R = au_m/\mu$, où u_m est la vitesse maximum pour une valeur du rayon r égale à a. Désignons de plus par Θ l'angle d'ouverture du canal, c'est-à-dire le demi-angle formé par les parois. On montre que si R est assez grand, si le canal est divergent et si son angle d'ouverture Θ est

supérieur à une certaine valeur critique Θ_c, alors l'écoulement constitué par une veine positive seule n'est plus possible, il y a nécessairement des contre-courants et il peut même exister plusieurs veines positives séparées par des contre-courants. Soit $F(\pi/2, k)$ l'intégrale elliptique de première espèce complète on a

$$(5)\qquad \Theta_c = \sqrt{\frac{3}{R+3}}\,F\left(\frac{\pi}{2}, k\right); \qquad k = \sqrt{\frac{R}{2(R-3)}}.$$

D'autre part, dans le cas où il existe ainsi des contre-courants, l'ouverture de la ou des veines positives a une limite inférieure Θ_0 qui a pour expression

$$(6)\qquad \Theta_0 = \frac{1}{\sqrt{R-2}}\log\left|\frac{1+\sqrt{\frac{2R}{3(R+2)}}}{1-\sqrt{\frac{2R}{3(R+2)}}}\right|$$

et l'on a $\Theta_0 < \Theta_c$.

Dans les océans, si on admet les données numériques suivantes :

$$a \sim 10^7\ \text{cm}; \qquad u_m \sim 100\ \text{cm/s}; \qquad \mu \sim 10^6\ \text{C.G.S.};$$

on obtient un nombre de Reynolds virtuel $R \sim 10^3$, et un angle critique $\Theta_c \sim 6^\circ$.

Cette faible valeur de l'angle d'ouverture critique nous semble justifier, au moins qualitativement, l'existence et la formation des contre-courants et des langues du Gulf-stream (²). En raison de la variation du paramètre de Coriolis avec la latitude le Gulf-stream, qui au début a l'allure d'une veine de courant considérable, se trouve canalisé le long de la côte Ouest de l'Amérique du Nord ; et on a constaté l'existence de deux veines de courant supplémentaires qui prennent naissance, l'une au niveau du Cap Hatteras, l'autre au niveau du banc de Terre Neuve. Or en ces deux points, la côte et le haut-fond dessinent visiblement une brusque augmentation d'ouverture supérieure à 30°.

Il semble aussi que la faible valeur de l'angle critique et une courbure de la côte relativement forte soient à l'origine d'un contre-courant portant à l'Ouest observé en Méditerranée le long de la côte d'Afrique du Nord (³). En effet ce contre-courant se situe vers 6° de longitude Est et l'orientation de la côte change d'environ 30° entre la longitude 0° et 6° Est.

(*) Séance du 4 mars 1957.

(¹) G. Hamel, *Jahresbericht der deutschen Mathematiker Vereinigung*, 25, 1916; M. A. Rosenblatt, *Mémorial des Sciences Mathématiques*, fasc. 72, 1935.

(²) F. C. Fuglister, *Tellus*, 4, 1951, p. 230.

(³) H. Lacombe et P. Tchernia, *Bull. Inf. C.O.E.C.*, 1, 1954 et 9, 1956.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Activité des auxines-oxydases et circumnutation des tiges du* Phaseolus multiflorus. Note de MM. **Paul-Émile Pilet** et **Lucien Baillaud**, présentée par M. Raoul Combes.

C'est dans la région où les tiges volubiles du *Phaseolus* présentent des mouvements de nutation que les auxines-oxydases sont les moins actives (minimum de destruction *in vivo* par voie enzymatique des auxines endogènes).

Il est admis aujourd'hui que le mouvement révolutif des tiges nutantes résulte d'une élongation différente de leurs diverses génératrices. L'autonomie du mouvement suppose un rythme endogène de l'allongement de la génératrice et la vitesse linéaire du sommet de la tige résulte de la différence de phase entre les génératrices voisines, qui varie d'ailleurs périodiquement ([1]). Des observations récentes indiquent que les mouvements de nutation et les phénomènes de croissance sont liés. Sur la tige volubile du *Mandevillea*, un parallélisme entre la vitesse d'élongation et celle de nutation a pu être noté ([2]). L'action de la température sur les périodes de nutation de la Cuscute paraît indiquer que ces phénomènes sont réglés par des processus chimiques ([3]), ce que confirme le fait que l'acide iodoacétique ($3{,}3.10^{-3}$ M) entraîne un ralentissement de la vitesse angulaire et un arrêt du mouvement ([4]).

Afin de préciser les relations éventuelles entre croissance et nutation, nous avons entrepris l'étude de l'activité des auxines-oxydases ([5]) dans des tissus provenant de portions de tiges caractérisées par un mouvement révolutif. Des essais sur l'épicotyle du *Pisum* étiolé ([6]) ont indiqué que l'activité de ces enzymes augmente du sommet à la base de la tige. En d'autres termes, et ceci fut, en particulier, démontré sur les racines du *Lens* ([7]) et les fragments de carotte cultivés *in vitro* ([8]), les tissus jeunes se distinguent des tissus âgés par une faible activité de leurs auxines-oxydases [d'ailleurs susceptibles d'être inhibées ou stimulées par diverses substances ([9])].

Nous avons choisi des plantes du *Phaseolus* cultivées à 27° C environ (source thermique d'infrarouge), sous un régime de 14 h d'obscurité en moyenne et 10 h de lumière (lumière naturelle + éclairage d'appoint de 1500 lx environ). On a pu observer sur ces tiges (30 j $\pm$ 2; 34 cm $\pm$ 4) des mouvements de nutation localisés dans la portion de l'axe située au-dessus de la première paire de feuilles végétatives (10 cm $\pm$ 2). D'abord lents ces mouvements s'accélèrent puis se stabilisent (c'est à ce stade que les observations ont été faites).

L'analyse de l'activité des auxines-oxydases (exprimée en microgrammes d'acide β-indolyl-acétique (ABIA) détruits pendant 60 mn et pour 200 mg

de poids frais) a été faite selon notre technique habituelle (10) et les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Activité des auxines-oxydases : μg ABIA détruits/60 mn/200 mg de poids frais.

Fragments prélevés du sommet (0) *à* 2,0 cm (V. M. du P. F. = 310 mg ± 92).

0,0-0,2.	0,2-0,4.	0,4-0,6.	0,6-0,8.	0,8-1,0.	1,0-1,2.	1,2-1,4.	1,4-1,6.	1,6-1,8.	1,8-2,0.
9,7	3,5	4,1	4,8	3,7	5,3	7,2	4,8	7,0	6,4

Fragments prélevés de 2 *à* 12 cm (V. M. du P. F. = 425 mg ± 70).

2-3.	3-4.	4-5.	5-6.	6-7.	7-8.	8-9.	9-10.	10-11.	11-12.
13,6	12,5	10,1	11,7	15,2	12,3	17,1	15,2	23,2	30,9

Fragments prélevés de 12 *à* 30 cm (V. M. du P. F. = 372 mg ± 120).

12-14.	14-16.	16-18.	18-20.	20-22.	22-24.	24-26.	26-28.	28-30.
31,2	27,8	31,0	34,3	30,2	30,7	37,2	29,4	35,8

V. M. du P. F. = valeur moyenne du poids frais.

On remarquera que : 1° l'activité de ces enzymes augmente constamment du sommet à la base; 2° la zone où l'on observe les mouvements de nutation (0,2 à 10 cm) est précisément celle où l'activité des auxines-oxydases est la plus faible (9,08 en moyenne); 3° les régions inférieures (sans nutation) ont des enzymes beaucoup plus actives (30,06 en moyenne).

Ainsi, les régions de la tige qui sont caractérisées par des mouvements révolutifs observables sont celles où l'inactivation *in vivo*, par voie enzymatique, du ABIA est la plus faible. Il y a là une relation nette entre les phénomènes de nutation et les processus biochimiques de nature auxinique.

(1) A. et J. Tronchet, *Ann. Sc. Franche-Comté*, **1**, 1946, p. 57; L. Baillaud, *Ann. Sc. Univ. Besançon*, **6-7**, 1952; *Bot.*, **1**, p. 29.

(2) Y. Courtot, *Ann. Sc. Univ. Besançon*, (Sér. 2), 1955; *Bot.*, **6**, p. 45.

(3) L. Baillaud, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1986.

(4) L. Baillaud, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 164.

(5) P. Larsen, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **2**, 1951, p. 169; S. A. Gordon, *Ibid.*, **5**, 1954, p. 341.

(6) A. W. Galston et L. Y. Dalberg, *Amer. J. Bot.*, **41**, 1954, p. 373.

(7) P. E. Pilet, *Act. Soc. Helv. Sc. nat.*, **135**, 1955, p. 133; *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 371; P. E. Pilet et A. W. Galston, *Physiol. Plantarum*, 8, 1955, p. 888.

(8) P. E. Pilet, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1141.

(9) P. L. Goldacre, A. W. Galston et R. L. Weintraub, *Arch. Biochem. Biophys.*, **43**, 1953, p. 358; P. E. Pilet et A. W. Galston, *Physiol. Plantarum*, 8, 1955, p. 888; G. A. Maclachlan et E. R. Waygood, *Ibid.*, **9**, 1956, p. 321; W. S. Hillman et A. W. Galston, *Ibid.*, **9**, 1956, p. 230; P. E. Pilet, *Experientia*, **13**, 1957, p. 35.

(10) P. E. Pilet, *Rev. gen. Bot.*, 1957 (sous presse).

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence de l'ergastoplasme (réticulum endoplasmique) dans les cellules méristématiques de la racine d'*Allium cepa *L.* Note de M. **Roger Buvat** et Mlle **Nina Carasso**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude, au microscope électronique, de sections ultra-fines de méristèmes radiculaires d'*Allium cepa* dévoile des différenciations cytoplasmiques semblables à l'ergastoplasme décrit dans les cellules des Vertébrés et, récemment (8), chez un Insecte, *Gryllus domesticus*. Ces structures sont parfaitement distinctes des systèmes de Golgi qui les côtoient.

Les premières observations du « réticulum endoplasmique » *au moyen du microscope électronique* ont été effectuées en 1945 par Porter, Claude et Fullam (1) sur des cellules animales cultivées *in vitro* et examinées *in toto*, ce qui est possible lorsqu'elles s'étalent sur la surface des supports.

Depuis ces premières publications, les progrès techniques ont permis d'observer maintes fois ce réticulum sur des sections ultra-fines de diverses cellules des Vertébrés [Dalton et ses collaborateurs (2), Bernhard, Gautier et Oberling (3), Sjöstrand (4)] et de faire le raccord entre les structures observées, soit *in toto*, soit en sections ultra-fines [Palade (5)].

A vrai dire, cette étude est encore en cours et les nombreuses observations, effectuées dans des cellules de Vertébrés, conduisent à des critères de détection qui ne donnent pas toutes garanties sur l'unité et la spécificité de ces structures.

De plus, les travaux français récents [Oberling, Bernhard et coll. (6)], conduisent à assimiler, en partie au moins, le *réticulum endoplasmique*, tel que le conçoit Palade (7), à l'*ergastoplasme* décrit par Garnier dès 1897, et que la cytologie classique avait délaissé.

Quoi qu'il en soit, les différenciations cytoplasmiques en question ont été d'abord observées et décrites dans de nombreuses cellules *exclusivement chez les Vertébrés*. L'année passée, Berkaloff (8) les retrouva dans les leucophagocytes de *Gryllus domesticus*. Cette importante découverte montre donc que l'ergastoplasme n'est pas une structure propre aux Vertébrés.

Nous sommes aujourd'hui en mesure d'ajouter que ces structures se trouvent également chez les Végétaux. Nous les avons en effet reconnues dans les cellules méristématiques de la racine d'*Allium cepa* où elles sont conformes aux caractéristiques établies par Palade (7).

La confrontation des examens *in toto* et en sections conduit Palade à concevoir cet appareil comme un système de cavités, canalicules ou saccules aplatis, anastomosés, renflés çà et là en vésicules plus larges, et parcourant le cytoplasme depuis le noyau jusqu'à la membrane de la

cellule. Les diamètres des contours, observés en section, sont de 50 à 300 mμ et l'infrastructure est composée d'un contenu clair apparemment homogène, entouré d'une fine membrane, dense aux électrons après la fixation osmique. Divers types d'organisation ont été reconnus, ils sont caractéristiques des types cellulaires et font penser que le réticulum endoplasmique est un des éléments de la différenciation. Palade réunit en un même système les cavités bordées exclusivement par la fine membrane (« *smooth surfaced* ») et celles où cette membrane limitante est elle-même tapissée extérieurement de granules, opaques aux électrons après la fixation osmique (« *rough surfaced* »). Ces particules, ou « grains de Palade », existent également à l'état « libre », c'est-à-dire à l'état dispersé dans le cytoplasme fondamental (« *matrix* » des auteurs). Il ne semble pas exclu que les sections à surface lisse (« *smooth surfaced* ») soient parfois étrangères au réticulum de Palade, mais le passage de l'une à l'autre structure aurait été observé à plusieurs reprises.

Des résultats récents, qui demandent encore des confirmations, suggèrent des anastomoses entre le réticulum endoplasmique et, d'une part la membrane cellulaire, d'autre part la membrane nucléaire. On a reconnu en outre que les contrôles, au microscope électronique, des fractions des ultra-centrifugats considérées autrefois comme des *microsomes* sont, au moins en majorité, des membranes endoplasmiques de type « rough », ce qui indiquerait que les grains de Palade sont des ribonucléoprotéines. Il semble donc que ce système, qui réalise de grandes surfaces intracellulaires, puisse avoir un rôle important dans les synthèses et les transports de substances du métabolisme. Dans ce cas, il y avait peu de chances pour qu'il soit propre à la cellule animale.

De fait, nos observations sur des sections ultra-fines de cellules du méristème radiculaire d'*Allium cepa* nous ont dévoilé de telles structures, parfaitement identiques à celles décrites dans les cellules animales.

En section, les plus caractérisées de ces différenciations se présentent sous forme de filaments doubles, flexueux et ordinairement assez longs (*fig.* 1 et 2, *e*), plus ou moins densément tapissés de granules sombres (*fig.* 1 et 3) et parfois renflés en vésicules aux extrémités. Le plus grand écartement de ces saccules, les anastomoses qui existent entre eux, leurs dimensions, les grains qui les tapissent, les distinguent sans ambiguïté des systèmes de Golgi qui se trouvent également disséminés dans le cytoplasme (*fig.* 2 et 3, *G*).

En plus de ces contours filamenteux, le cytoplasme montre de nombreux contours ovalaires ou arrondis (*fig.* 2, *o*), qui ressemblent à ceux décrits par Palade, mais dont l'interprétation doit être réservée. Enfin, la figure 1 montre une aire claire très vaste (*a*), limitée par une membrane analogue

à celle qui borde les formations réticulaires, et qui se prolonge à droite par un étranglement, comparable aux lamelles ergastoplasmiques et dilaté lui-même en ampoule terminale. Il est possible qu'il s'agisse d'une dilatation vésiculaire du réticulum endoplasmique, mais, là encore, il serait prématuré de se prononcer. Ajoutons que ces formations se rencontrent particulièrement au voisinage des leucoplastes (*fig.* 1 et 2) et du noyau, mais nous n'avons encore aucune indication relative aux rapports éventuels entre ces organites.

Le but de cette Note est simplement de montrer l'existence du réticulum endoplasmique dans le cytoplasme végétal. Ajoutée à la récente mise en évidence de l'appareil de Golgi, elle confirme l'unité structurale fondamentale de la cellule dans les deux règnes.

LÉGENDES DES FIGURES.

Sections fines de cellules du méristème radiculaire d'*Allium cepa*.

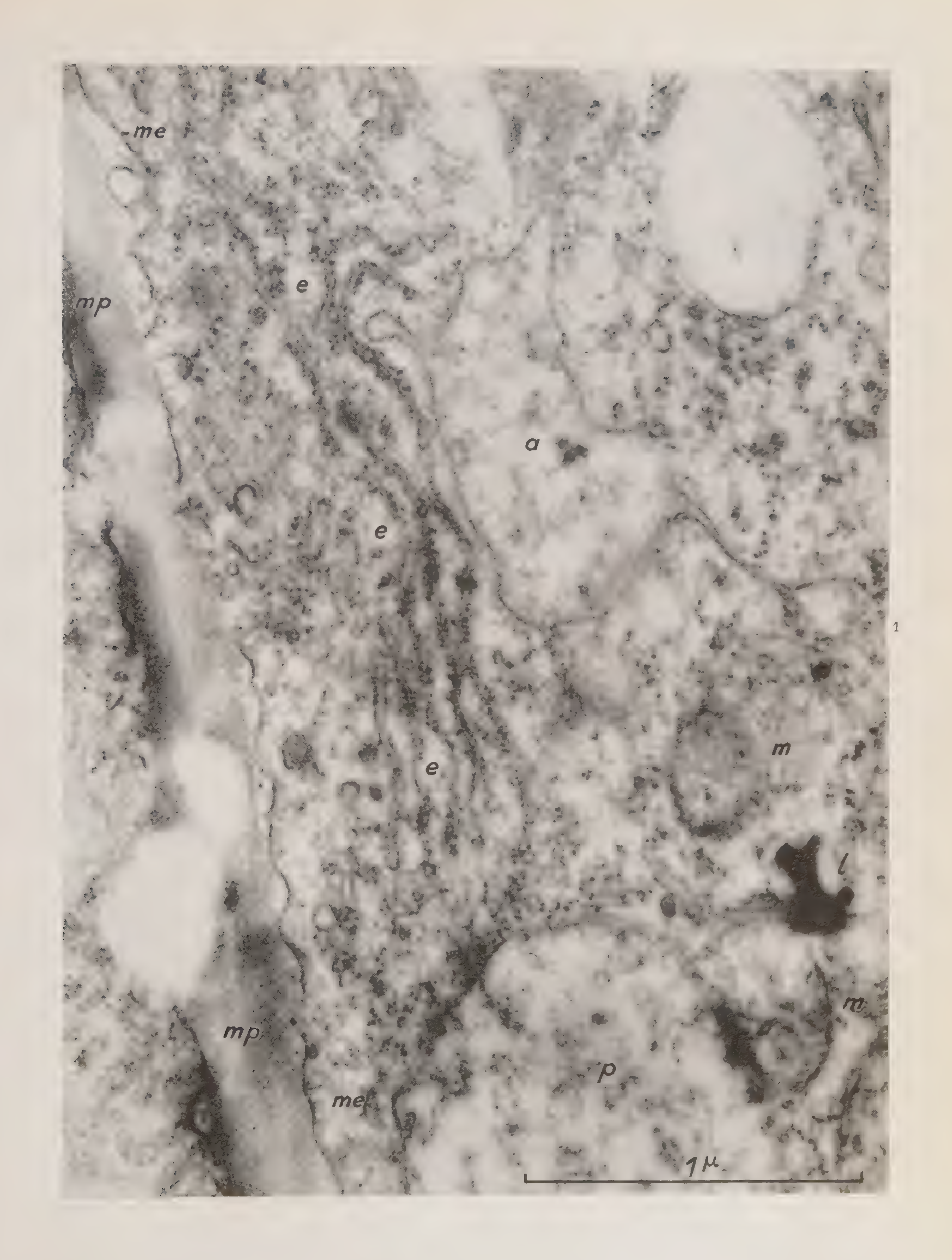
Fig. 1. — Aire cytoplasmique montrant les contours d'un plaste (*p*), de mitochondries (*m*) et de différenciations ergastoplasmiques (*e*) formant dans l'espace des saccules aplatis, irrégulièrement tapissés de granules osmiophiles (grains de Palade) attachés à leur surface externe. Une aire claire (*a*), limitée par une membrane osmiophile à contour lobé, suggère un renflement vésiculeux d'un de ces saccules, mais cette interprétation reste fort incertaine; *mp*, membrane pectocellulosique, où les lacunes claires sont des altérations dues à la préparation des sections; *me*, membrane ectoplasmique; *l*, reste de granulation lipidique (× 60 000).

Fig. 2. — Autre fragment renfermant des sections de plastes (*p*), d'un système de Golgi (*G*) et de saccules ergastoplasmiques (*e*). On voit également des contours arrondis ou ovalaires (*o*) semblables à ceux que Palade considère comme des sections de diverticules ergastoplasmiques (× 60 000).

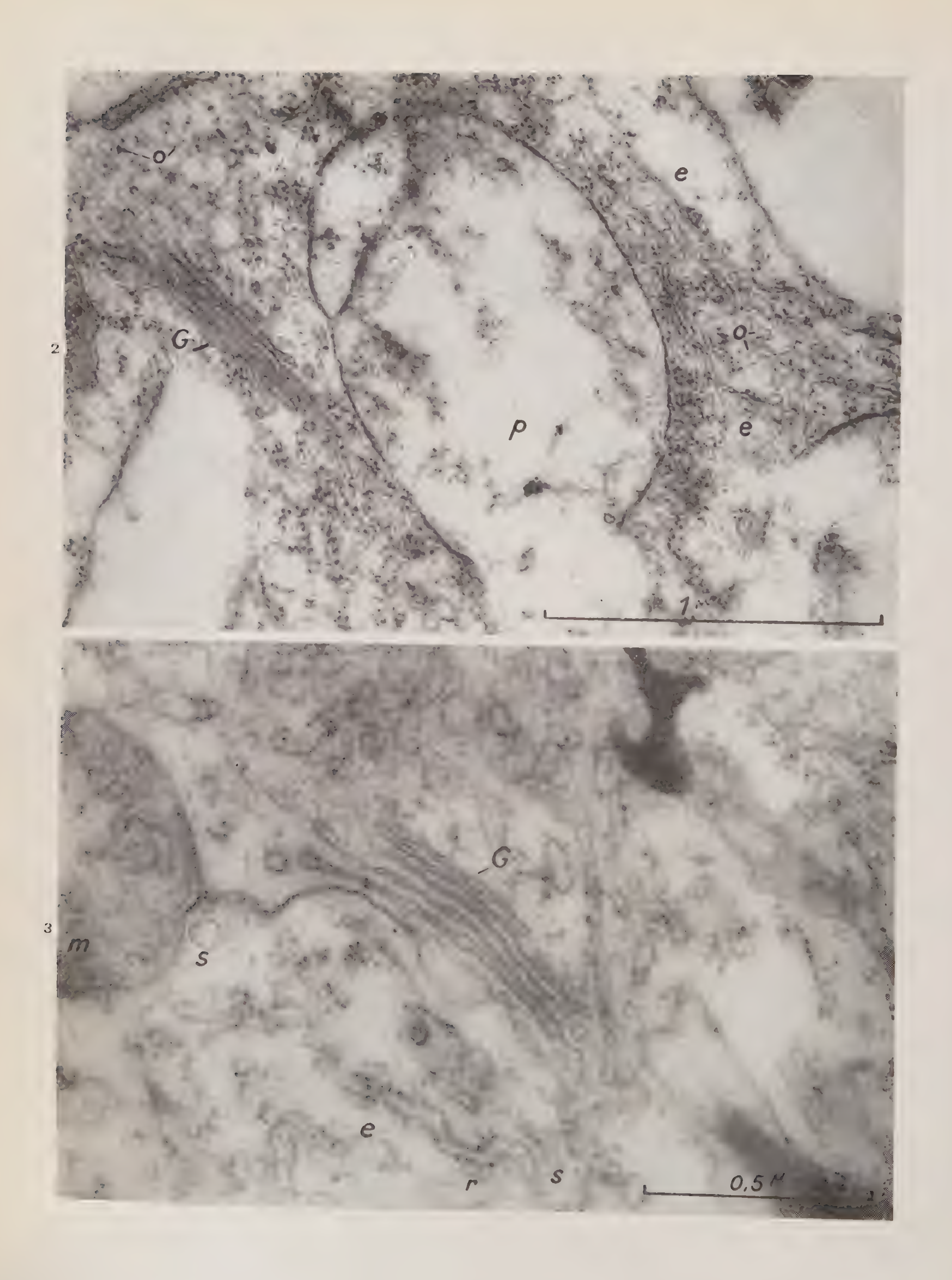
Fig. 3. — Autre exemple, plus grossi, où voisinent des mitochondries (*m*), un système de Golgi (*G*) et des formations ergastoplasmiques (*e*). Ces dernières comportant des parties lisses, sans granules fixés à la membrane (forme « smooth », *s*) et des parties tapissées de grains de Palade (forme « rough », *r*) (× 80 000).

(1) *J. Exp. Med.*, 81, 1945, p. 233.
(2) *Amer. J. Anat.*, 89, 1951, p. 109.
(3) *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 566.
(4) *Nature*, 171, 1953, p. 31.
(5) *J. Exp. Med.*, 95, 1952, p. 285.
(6) *Presse médicale*, 61, 1953, p. 719.
(7) *J. Biophys. and Biochem. Cytology*, 2, 1956, supplément « tissue fine structure », p. 85.
(8) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1158.

(*Laboratoire de Botanique, École normale supérieure et Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, Paris.*)



1


2
o
G
e
o
p
e
1
3
G
m
s
e
r
s
0,5 μ

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le comportement des Vitacées à l'égard du Mildiou de la Vigne* (Plasmopara viticola *B. et C. Berl. et de T.*). Note de M. **Denis Boubals**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Ces dernières années, l'attention a été attirée sur les nécroses qui se produisent lorsque le Mildiou intervient sur les organes herbacés des Vitacées dites résistantes à ses attaques. Dans la présente Note nous précisons le moment d'intervention, la localisation et les conséquences des réactions nécrotiques qui se produisent aux stomates des feuilles.

Nous étudions les causes de la résistance des Vitacées au Mildiou de la Vigne, au cours d'inoculations de feuilles isolées en survie en boîte de Pétri. Le couvercle de ces boîtes renferme une rondelle de papier Chardin humidifiée toutes les 24 h. Par cette technique on évite l'influence sur le déroulement de l'infection, des abaissements d'état hygrométrique de l'air qui peuvent provoquer parfois la dessiccation des tissus envahis par le mildiou. La conséquence de cette dessiccation est d'arrêter prématurément l'évolution de l'infection, ce qui empêche de connaître exactement le degré de résistance de plantes, qu'on se propose notamment d'utiliser dans des croisements avec l'espèce européenne *Vitis vinifera* L., en vue d'améliorer sa résistance au champignon.

Ces feuilles isolées en survie sont inoculées par le *P. viticola* en déposant sur leur face inférieure des gouttelettes d'une suspension de conidies dans de l'eau bidistillée.

Les espèces ainsi inoculées, classées par ordre de résistance décroissante, ont été : *Cissus carnosa* Lamk., *Cissus quadrangularis* L., *Vitis rotundifolia* Michx., *V. rubra* Michx., *V. riparia* Michx., *V. rupestris* Scheele, *V. vinifera* L.

Les observations au microscope, de gouttelettes déposées sur la face inférieure des feuilles des Vitacées précédentes, et de coupes transversales de ces feuilles, ont montré que le déroulement de l'infection était le suivant à la température de 24-25° C.

Une heure après leur mise en suspension les conidies du champignon libèrent des zoospores qui se meuvent dans l'eau.

Deux heures après leur sortie des conidies, les zoospores arrêtent leur mouvement natatoire, s'arrondissent et commencent à former un tube germinatif. La proportion de zoospores fixées près des stomates et les nombres de zoospores par stomate, dépendent de l'espèce de vigne et, pour une espèce donnée, de l'âge de la feuille, sans qu'ils soient en relation avec la résistance générale.

Quatre heures après leur émission par les conidies les zoospores ont formé un tube germinatif, une vésicule et un début de mycélium proprement dit.

Chez les espèces résistantes comme *Cissus carnosa*, *Vitis rotundifolia*, *V. rubra*, *V. riparia* et *V. rupestris* il apparaît, entre 16 et 20 h après l'inoculation des nécroses brunes localisées aux stomates dans lesquels

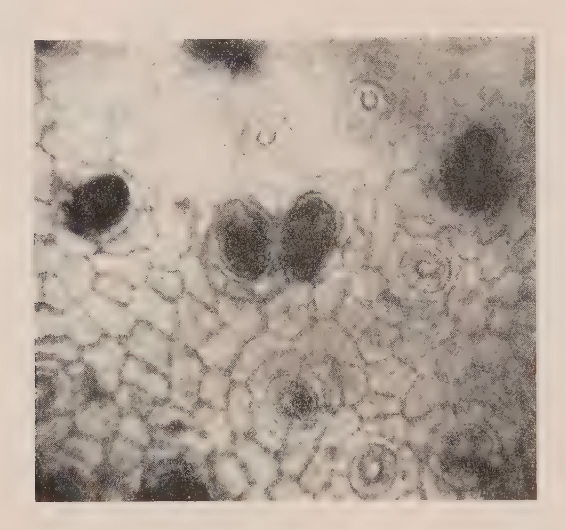


Fig. 1. — Nécrose des stomates sur feuille de *Cissus carnosa* isolée en survie en boîte de Pétri et inoculée par le *Plasmopara viticola*.

des zoospores ont envoyé leur tube germinatif (*fig.* 1). Ces nécroses intéressent les cellules stomatiques, quelques cellules de la chambre stoma-



Fig. 2. — Nécroses péristomatiques et nécrose du mycélium de *Plasmopara viticola* apparaissant lors de l'inoculation de feuilles de *Cissus carnosa* isolées en survie en boîte de Pétri.

tique et parfois s'étendent dans le tissu lacuneux jusqu'au tissu palissadique. Leur étendue, variable selon les espèces, n'est pas en rapport avec

la résistance des Vitacées chez lesquelles elles apparaissent. Leur taille ne s'accroît pas au fur et à mesure du déroulement de l'infection.

Au moment où ces nécroses apparaissent chez les différentes espèces précédentes le mycélium du champignon est encore peu développé : il traverse la chambre sous-stomatique ou tout au plus il s'insinue entre les premières cellules du parenchyme lacuneux. Au même moment, sa croissance n'est pas plus avancée chez la Vigne européenne (*V. vinifera*) très sensible au champignon, et qui ne forme pas de nécroses péristomatiques.

On constate ensuite que chez les espèces résistantes comme *Cissus carnosa*, *Cissus quadrangularis* et *Vitis rotundifolia*, le mycélium a sa croissance constamment arrêtée après l'apparition de la nécrose. Les coupes ont montré que dans ces cas le mycélium était nécrosé (brun) comme l'hôte (*fig.* 2).

Par contre, chez les espèces comme *Vitis rubra*, *V. riparia* et *V. rupestris*, dans des cas plus ou moins nombreux, le mycélium poursuit son développement en dehors de la zone nécrosée. Chez ces espèces le nombre de cas où le mycélium continue à croître et émet des conidiophores est inversement proportionnel à la résistance.

Il semble donc que les nécroses péristomatiques qui interviennent chez les Vitacées résistantes, peu de temps après le début de l'infection par le *Plasmopara viticola*, puissent exercer une action fungitoxique plus ou moins importante.

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de l'ocytocine exogène sur la production d'un déciduome traumatique chez la Ratte allaitante.* Note de M. **Fred Stutinsky**, présentée par M. Robert Courrier.

L'injection unique de 3 U.I. de pitocine le 6e jour après la parturition à une Ratte à corne utérine traumatisée provoque un déciduome et retarde l'involution mammaire, malgré l'arrêt de l'allaitement.

On sait qu'une hormone neurohypophysaire, l'ocytocine, a la propriété de favoriser l'éjection de lait d'une femelle allaitante. L'hormone exerce cet effet en provoquant la contraction des cellules myoépithéliales qui enveloppent les acini glandulaires. Il est bien établi également qu'il existe un arc réflexe à point de départ mamelonnaire, aboutissant au complexe hypothalamo-neurohypophysaire, qui, sous l'influence de la tétée, libère de l'ocytocine [*voir* Folley, 1954 ([1])].

La succion n'a plus d'effet sur une hypophyse de Ratte greffée [Harris et Jacobson, 1952 ([2])] ou immédiatement après la posthypophysectomie [Benson et Cowie, 1956 ([3])]; mais, dans les deux cas, l'injection d'ocytocine permet aux petits d'absorber le lait et de maintenir leur croissance. Dans

ce réflexe, l'ocytocine ne paraît exercer qu'un rôle purement mécanique. De plus, la succion a encore un autre résultat; elle semble entretenir la sécrétion lactée [Selye, 1934 (4)] en stimulant la libération de prolactine. On peut alors se demander si, dans cet arc réflexe, l'ocytocine ne joue pas le rôle d'une liaison humorale entre l'hypothalamus et le lobe antérieur de l'hypophyse.

En effet, Benson et Folley [1956 (5)] ont récemment montré qu'en l'absence de toute têtée par suppression des petits, l'injection d'ocytocine est capable de retarder l'involution mammaire qui suit habituellement l'arrêt de la lactation chez la Ratte. Ocytocine de synthèse ou ocytocine d'extraction ont le même pouvoir [Benson et Folley, 1957 (6)]. Dans ce cas, l'ocytocine semble manifester une toute autre propriété que celle par laquelle elle entraîne une contraction de la fibre musculaire lisse. A côté de son pouvoir galactogogue communément admis, elle paraît posséder un pouvoir galactopoïétique. Elle entretient, dans l'expérience de Benson et Folley, la sécrétion lactée qui nécessite le maintien chez la Ratte d'un corps jaune actif (sécrétant de la progestérone), lui-même tributaire d'une sécrétion hypophysaire de lutéotrophine ou prolactine.

Le maintien d'un corps jaune actif, c'est-à-dire d'un état de pseudo-gestation peut être démontré par l'aptitude de la corne utérine à réagir par un déciduome traumatique. Ce dernier peut être obtenu en faisant un traumatisme utérin (passage d'un fil dans une corne) entre le 4e et le 6e jour du *post-partum* et nous avons cherché à savoir si la réaction utérine est encore positive si l'on remplace la succion du mamelon par l'injection d'ocytocine (pitocine).

L'expérience est disposée de la façon suivante :

Des rattes allaitantes sont divisées en trois groupes :

Groupe 1 : 4 rattes subissent le traumatisme utérin le 5e jour après la parturition. Arrêt de l'allaitement.

Groupe 2 : 6 rattes subissent le traumatisme utérin le 5e jour. Poursuite de l'allaitement.

Groupe 3 : 6 rattes subissent le traumatisme utérin le 5e jour. Arrêt de l'allaitement. Le 6e jour, injection d'une dose unique de 3 U. I. de pitocine.

L'autopsie de toutes les rattes est faite le 5e ou le 6e jour après le traumatisme utérin.

Résultats. — Les rattes du groupe 1 ne présentent pas de déciduome et les glandes mammaires involuent.

Les rattes des deux autres groupes présentent toutes un déciduome plus ou moins volumineux montrant des caractères histologiques typiques, s'accompagnant en particulier dans le groupe 3, ayant reçu une injection de pitocine, d'une mucification vaginale, de gros corps jaunes pseudo-

gestatifs et d'acini mammaires en activité, malgré l'arrêt de l'allaitement. Il semble donc bien que l'ocytocine exogène ait libéré, dans ce cas, une hormone hypophysaire capable de maintenir des corps jaunes actifs, c'est-à-dire très probablement de la prolactine.

Nos expériences confirment ainsi, sur la Ratte en lactation, les résultats analogues que Desclin [1956 (7), (8)] a obtenu en injectant, à un moment précis du cycle œstral, de l'ocytocine à des rattes vierges.

(1) *Recherches récentes sur la Physiologie et la Biochimie de la sécrétion lactée*, 1 volume, 1954, Masson et Cie, Paris.
(2) *Coll. on Endocrinol.*, 4, 1952, p. 115.
(3) *J. Endocrin.*, 14, 1956, p. 54.
(4) *Amer. J. Physiol.*, 107, 1934, p. 535.
(5) *Nature*, 117, 1956, p. 700.
(6) *J. Endocrin.*, 14, 1957, p. XL.
(7) *Ann. d'Endocrin.*, 17, 1956, p. 586.
(8) *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1489.

CYTOLOGIE. — *Étude des rhabdites de la trompe de* Lineus ruber (*Némertien*) *au microscope électronique*. Note de Mlle **Marie Gontcharoff**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'existence des rhabdites est bien connue chez les Turbellariés, ce sont des bâtonnets, lisses d'aspect et fortement réfringents. M. Prenant (1), considère comme très caractéristique, leur acidophilie; en effet les rhabdites se colorent fortement par les colorants acides, notamment par l'orange G, la fuchsine acide, le vert lumière.

On connaît l'existence des rhabdites typiques dans la trompe des Némertes, ces bâtonnets correspondent, en ce qui concerne leur aspect et leurs affinités tinctoriales, à la description précédente.

Chez *Lineus ruber*, on ne trouve des rhabdites que dans la trompe exclusivement, plus précisément dans l'épithélium interne de la trompe. Cet épithélium haut, non cilié, est abondamment pourvu de cellules glandulaires de types variés. Dans l'épithélium même, la localisation des rhabdites est double, en profondeur dans certaines cellules allongées souvent triangulaires bourrées de rhabdites petits et moins acidophiles que les suivants, que l'on observe à la surface de l'épithélium en longues palissades ou en rosettes « pelottes d'épingles » l'extrémité du rhabdite étant alors libre dans la lumière de la trompe non dévaginée.

Tels se présentent les rhabdites sur coupes. J'ai pu également étudier les rhabdites de la trompe sur le vivant au microscope optique et surtout en contraste de phase.

Il est assez facile d'obliger le *Lineus* à dévaginer sa trompe et ensuite de l'extraire dévaginée, sans l'abimer. Examinée entre lame et lamelle en contraste de phase, on aperçoit très nettement les rhabdites hérissant comme des barbules, l'épithélium dévaginé en contact direct avec le milieu externe. Quelques gouttes d'orange G permettent une coloration vitale et pendant assez longtemps sélective des rhabdites; lors de la dévagination de la trompe ou à la suite des contractions de la trompe dévaginée, les rhabdites se détachent très facilement de l'épithélium et apparaissent isolés ou en groupe sur la lame qui en est bientôt couverte, c'est alors qu'il est facile d'étudier leur morphologie, car ils se détachent sans se briser.

C'est en contraste de phase que leur coloration non homogène est perceptible M. Prenant l'a déjà signalée, en dehors de cette légère hétérogénéité de coloration la microscopie optique ne donne aucun renseignement sur la structure interne des rhabdites.

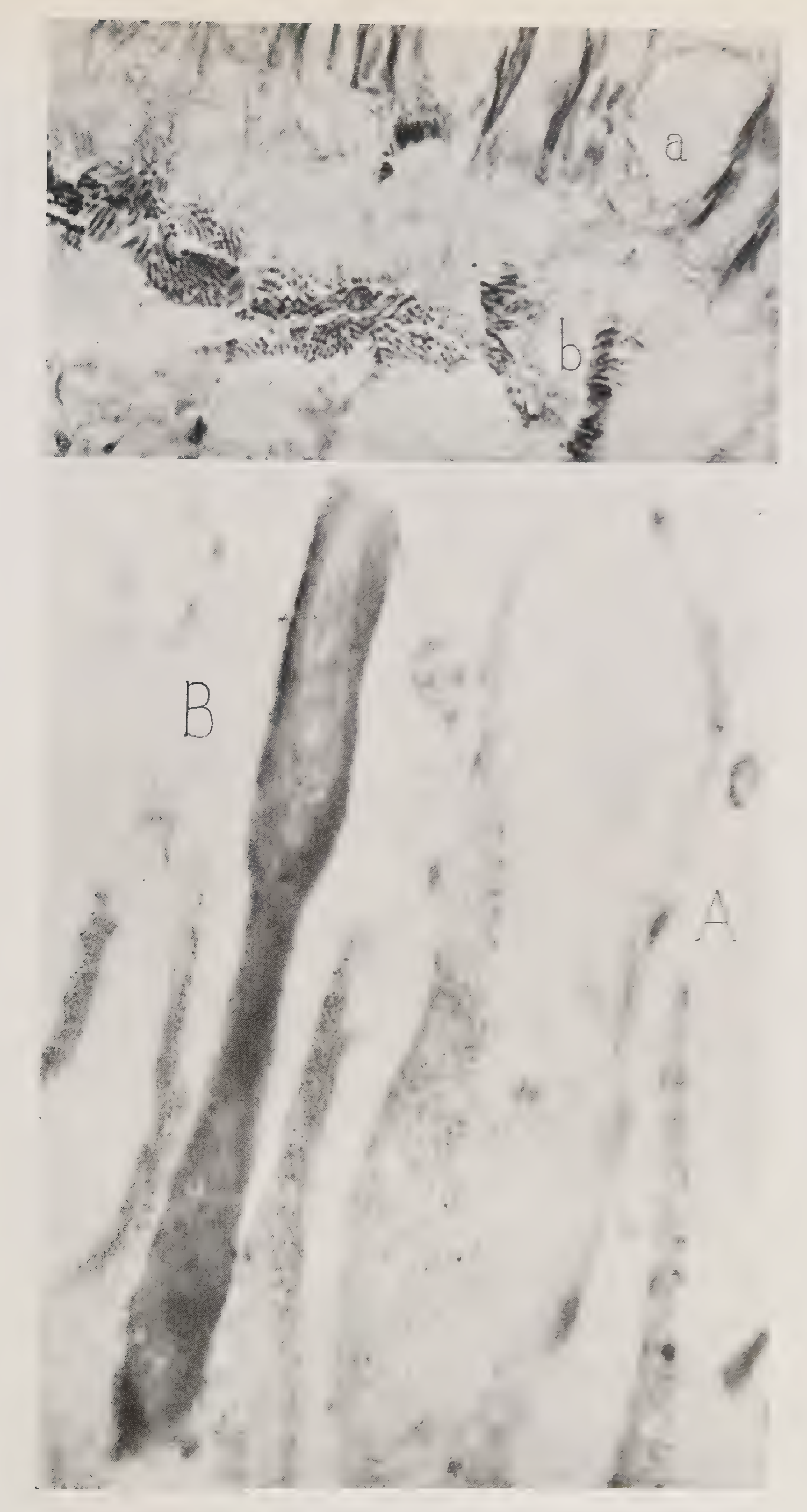
Grâce au Laboratoire de microscopie électronique appliquée à la biologie (C. N. R. S.), nous avons pu recourir au microscope électronique et cette technique nous a permis d'entrevoir la structure complexe de ces éléments chez *Lineus ruber*.

Sur la première photographie (1), on aperçoit deux rhabdites en coupe frontale. Le premier (*a*) est sectionné en surface, le second (*b*) plus en profondeur. On remarque de suite qu'il existe deux formations distinctes : la gaine du rhabdite et un corps central dans cette gaine. Ces deux formations sont retrouvées constamment sur toutes les photographies. La gaine est épaisse par rapport au corps central, peu osmiophile; sur plusieurs photographies, on constate que le corps central n'atteint pas la gaine aux extrémités. laissant celles-ci libres.

Sur l'élément (*b*) on voit le corps central dont l'osmiophilie zonale suggère une hétérogénéité probable; cette hypothèse est nettement confirmée par l'examen de la seconde photographie ([2]). On y aperçoit toute une série de rhabdites en coupe transversale, certaines images montrent nettement : tout d'abord, que la gaine du rhabdite semble limitée à l'extérieur par une double paroi, et que d'autre part, le corps central nettement distinct est formé de plusieurs couches concentriques, quatre dans la plupart des cas.

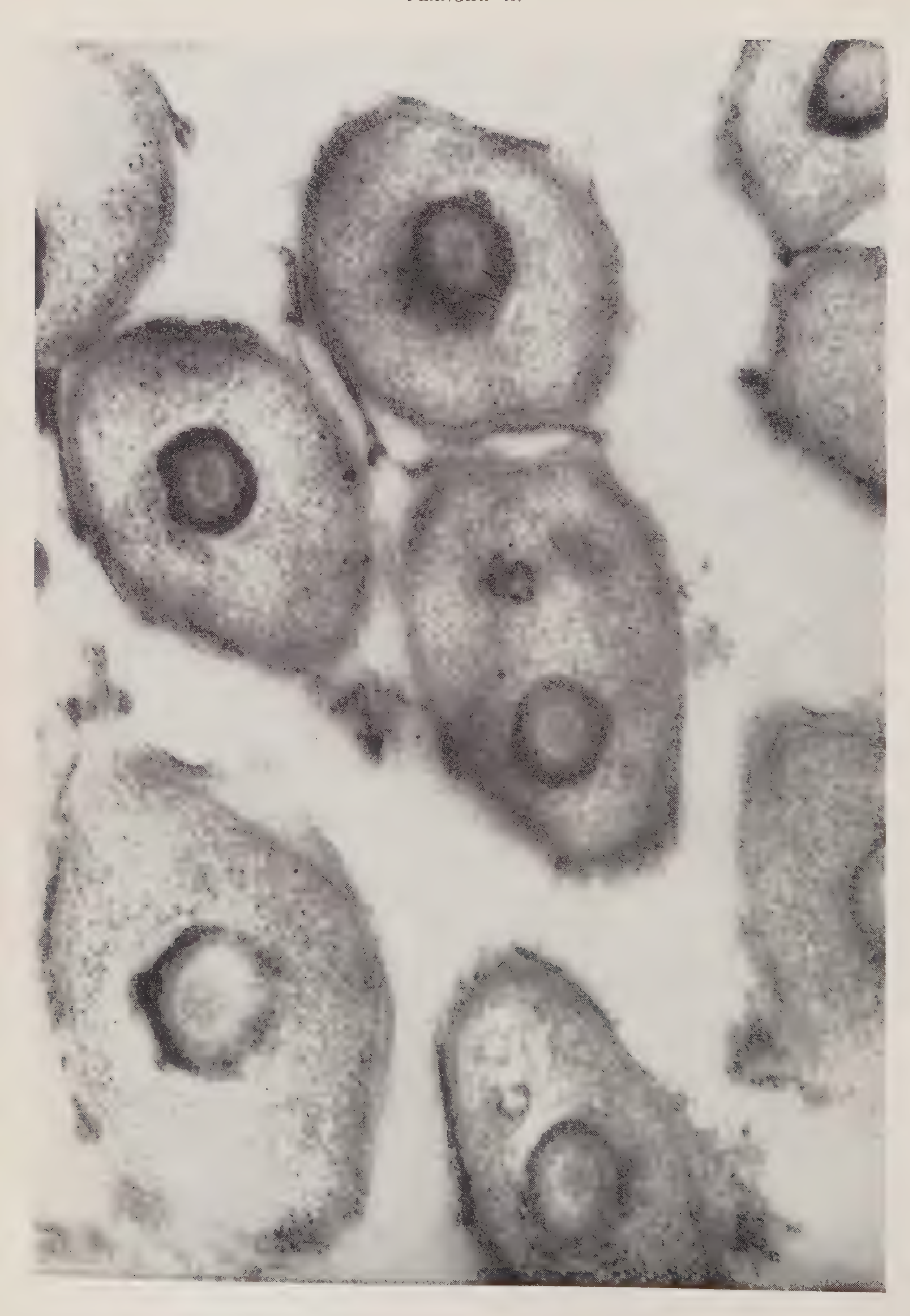
L'existence, dans la gaine en dehors du corps central, d'autres corpuscules dont la nature n'est pas encore précisée est également perceptible sur cette deuxième photographie.

Les rhabdites de la trompe de *Lineus ruber* considérés jusqu'à présent comme des bâtonnets acidophiles homogènes révèlent au microscope électronique la complexité de leur structure. Des recherches ultérieures



Coupe longitudinale d'une trompe de *Lineus ruber* (microphotographie
a. cellule à rhabdites; *b.* rhabdites dans la lumière de la trompe.
Rhabdites (direct 17 600, photo 37 200), coupe longitudinale.
A. gaine du rhabdite; **B.** corps central du rhabdite.

PLANCHE II.



Rhabdites coupe transversale (direct 23 750, photo 59 375).

grâce à la technique électronique permettront de la préciser mieux encore.

([1]) *Arch. Zool. Exp.*, **58**, 1919.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie*, *C. N. R. S.*, *Paris et Faculté des Sciences, Marseille.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la localisation des cellules germinales primordiales chez l'embryon de Poulet et leur mode de migration vers les ébauches gonadiques.* Note (*) de Mme **Doris Simon**, présentée par M. Robert Courrier.

Des expériences d'excisions du croissant « germinal » sur des blastodermes cultivés *in vitro* prouvent que les cellules germinales sont situées dans ce croissant depuis le stade de la ligne primitive jusqu'au stade 10 paires de somites. Des expériences de parabioses *in vitro* démontrent que le mode de transport de ces cellules depuis le croissant germinal jusqu'aux ébauches gonadiques est bien la voie circulatoire.

La question de la localisation des gonocytes primaires, aux premiers stades du développement, n'a pas eu de réponse définitive dans l'état actuel de nos connaissances. Les recherches qui ont été faites sur cette question ont conduit à des conclusions souvent divergentes. Dans l'ensemble, les auteurs qui ont étudié la question [(Swift, Dantchakoff, Reagan, Willier, Benoit, etc. ([1])] s'accordent cependant pour situer les gonocytes dans la partie antérieure de l'aire vasculaire. Cette zone en forme de croissant a été signalée la première fois par Swift en 1914 et appelée « croissant génital ».

La question du mécanisme qui permet ensuite aux gonocytes de se rendre dans l'embryon et de gagner les ébauches des glandes génitales n'a jamais été tranchée définitivement. Quelques auteurs ont soutenu que c'était la circulation qui véhiculait les cellules germinales, depuis le territoire extra-embryonnaire où elles se trouvent groupées, jusqu'au territoire gonadique. Mais aucune preuve expérimentale décisive n'a encore été fournie de cette hypothèse.

Il est vraisemblable que des recherches en ce sens ont été retardées par les difficultés inhérentes à toute intervention *in ovo*, surtout aux jeunes stades. Ces difficultés ont pu être tournées grâce à notre technique d'explantation *in vitro* de blastodermes entiers ([2]). Ceux-ci supportent avec succès un grand nombre d'interventions, en particulier des ablations de territoires embryonnaires et extraembryonnaires.

Les expériences décrites ici doivent répondre aux questions suivantes :

a. Quelle est la région de l'embryon qui héberge les cellules germinales primordiales ?

b. Par quel moyen les gonocytes se rendent-ils vers les ébauches gonadiques ?

A. *Localisation des gonocytes primordiaux.* — Des embryons explantés à des stades très jeunes, dès la 15e heure d'incubation, sont privés du territoire présumé contenir la lignée germinale. Après 48 h de culture, lorsque la circulation est bien établie dans l'explant, et que celui-ci témoigne d'une bonne différenciation par l'apparition des somites, puis des bourgeons de membre, on fixe l'embryon pour faire l'histologie des territoires gonadiques. Ceux-ci sont situés entre la 19e et la 30e paire de somites. Si cette région, contrairement à celle de témoins non opérés, n'est pas peuplée de gonocytes, c'est que l'excision a privé l'embryon de ses gonocytes primaires.

Ces expériences ont permis de localiser les gonocytes dans un territoire bien déterminé, qui se trouve dans la partie antérieure de l'aire extra-embryonnaire : le croissant germinal de Swift. L'excision de cette zone a été faite avec succès sur une série d'embryons comprenant des stades depuis la ligne primitive jusqu'à 10 somites. Tous les embryons opérés sont *invariablement stériles*; ils ne contiennent aucune cellule germinale dans leurs ébauches gonadiques ni dans les autres parties de l'embryon. On peut en conclure que jusqu'au stade de 10 somites les gonocytes ne sont pas dispersés hors du croissant germinal.

Des excisions partielles, pratiquées aux mêmes stades, conduisent à une stérilité partielle. Au-delà du stade 10 somites, des excisions totales du croissant germinal ne donnent au mieux que des stérilités partielles. Les gonocytes ont commencé leur migration.

L'obtention d'embryons totalement stériles nous a ouvert une autre série d'expériences sur la migration des gonocytes.

B. *Migration des cellules germinales primordiales vers les ébauches gonadiques.* — Nous avions déjà exposé ailleurs qu'au moment où l'on explante *in vitro* des embryons de poulet suivant notre technique, on peut associer des parties d'embryons et même des embryons entiers [3]. Ces associations forment, lors de l'établissement de la circulation, un réseau circulatoire commun et constituent des *parabioses*.

Ces parabioses nous ont servi à tester l'hypothèse de la migration par la voie sanguine. Nous avons associé un embryon privé de son croissant germinal avec un embryon complet. Si la parabiose est bien établie, l'embryon stérilisé doit être repeuplé par les gonocytes du parabionte, dans l'hypothèse où ceux-ci migrent par la voie sanguine. Dans ce cas, on aura deux embryons fertiles. Si ce n'est pas la circulation qui est responsable du transport des gonocytes vers les ébauches gonadiques, mais un autre mécanisme de l'ontogénèse, l'embryon stérilisé doit rester stérile et l'autre garder pour lui seul sa provision de cellules germinales. Or nous avons

constaté, dans toutes nos associations circulatoires, aussi diverses soient-elles, que les embryons stérilisés sont réapprovisionnés en gonocytes par les embryons normaux avec lesquels ils vivent en parabiose.

Inversement dans les tentatives d'associations où la parabiose circulatoire ne s'est pas établie, les embryons privés du croissant germinal sont restés totalement stériles.

Poussant plus loin dans cet ordre d'idée, nous avons greffé une partie postérieure prélevée sur un embryon où la migration des cellules germinales n'a pas encore débuté, dans l'aire vasculaire d'un embryon normal. Cette partie postérieure contenant le futur territoire gonadique est prise dans la circulation de l'hôte. Après deux jours de culture *in vitro*, l'histologie du greffon montre que de très nombreuses cellules germinales ont été disposées dans ses ébauches gonadiques.

Ces résultats confirment pleinement la théorie de la migration des gonocytes par la voie sanguine.

Conclusion. — Le croissant dit « germinal » situé dans la partie antérieure de l'aire extra-embryonnaire de l'embryon de poulet contient les cellules germinales primordiales de l'embryon. C'est ce que montrent de manière irréfutable les expériences d'excision du croissant dans des blastodermes entiers cultivés *in vitro*.

D'autre part, si l'on établit une parabiose entre deux blastodermes, dont l'un est privé de son croissant germinal, les gonades des deux embryons sont colonisées par des cellules germinales, qui leur sont distribuées par la voie circulatoire à partir du croissant germinal restant.

(*) Séance du 4 mars 1957.

(1) C. H. Swift, *Amer. J. Anat.*, **15**, 1914, p. 483-516; F. P. Reagan, *Anat. Rec.*, **11**, 1916-1917, p. 251-267; J. Benoit, *C. R. Soc. Biol.*, **104**, 1930, p. 1329; V. Dantchakoff, *C. R. Soc. Biol.*, **109**, 1932, p. 860; B. H. Willier, *Anat. Rec.*, **70**, 1937, p. 88-112.

(2) Ét. Wolff et D. Simon, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1994.

(3) D. Simon, *C. R. Soc. Biol.*, **150**, 1956, p. 415.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale, Centre National de la Recherche Scientifique.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Gémellité expérimentale et* situs inversus viscerum *chez l'embryon d'Oiseau*. Note de M. **Hubert Lutz** et Mme **Yvonne Lutz-Ostertag**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons montré dans des travaux antérieurs (1), (2) qu'il est possible d'obtenir la gemellité expérimentale par simple fissuration du blastoderme non incubé de l'œuf de Cane. Nous nous sommes donc demandé si les embryons ainsi obtenus ne présentaient pas de malformations dans

leur *situs viscerum* au cours de leur développement ultérieur. Les expériences ont porté sur des œufs de jeunes Canes pondeuses.

Sur 750 œufs opérés, 39 paires d'embryons se sont développés au-delà du 7 ou du 8e jour du développement, ce qui nous a permis d'observer la disposition de leurs viscères. Dans tous les cas, les blastodermes sont fissurés parallèlement à l'axe présumé du futur embryon; les embryons sont placés côte à côte et ont la même orientation.

Résultats. — Sur 22 paires d'embryons obtenus pendant la période d'hiver, 20 sont normales. Pour les deux autres paires, l'embryon droit dans un cas, l'embryon gauche dans l'autre, présente un *situs inversus viscerum.*

Sur 16 paires d'embryons, obtenus à partir d'œufs de printemps, deux paires sont normales. Pour les 14 autres, l'embryon droit dans 12 cas, l'embryon gauche dans deux cas, présente un *situs inversus viscerum.*

Enfin, un embryon déradelphe, obtenu par fissuration d'une jeune ligne primitive ([4]), présente un estomac double avec un pylore droit et un pylore gauche, un foie droit et un foie gauche.

Dans les expériences rapportées dans cette Note, nous obtenons en somme deux types d'embryons :

ceux issus de la moitié gauche du blastoderme, à orientation viscérale normale, sauf dans deux cas;

ceux issus de la moitié droite du blastoderme, à situs viscéral normal en hiver, à situs viscéral inversé au printemps, sauf dans deux cas.

Or, nous avons montré, dans des expériences antérieures ([5]), qu'au printemps l'endoblaste est déjà bien développé et atteint au moins la moitié antérieure du blastoderme non incubé; il peut alors induire l'orientation normale d'un embryon issu de la moitié antérieure. En hiver, au contraire, cet endoblaste est encore peu développé et localisé essentiellement dans la région postérieure du blastoderme.

D'un autre côté, Mangold et ses collaborateurs ([6]), ([7]) opérant sur de jeunes gastrulas de *Triturus alpestris*, obtiennent, dans la majorité des cas, des embryons droits à *situs inversus*, des embryons gauches à situs viscéral normal ou, dans quelques cas, à *situs inversus*. Takaya ([8]) montre, de son côté, le rôle important joué par l'endoblaste lors de la mise en place de cette malformation.

De nos expériences, nous pouvons donc conclure que, lorsque l'endoblaste commence seulement à se former, la régulation est complète et totale pour l'ensemble des feuillets.

Les deux moitiés, droite et gauche, de l'endoblaste sont strictement équipotentielles; à un stade plus évolué, correspondant à quelques heures d'incubation ou à un œuf du printemps, la partie droite est sans doute déjà déterminée, quoique d'une façon labile, à donner la partie droite du

tube digestif; elle est encore capable de subir une régulation et de se compléter; mais elle montre une prépondérance de développement de son côté droit sur son côté gauche.

Conclusion. — Lorsque le feuillet endodermique a atteint un certain stade de développement (cas des œufs de printemps au moment de la ponte), la disposition des viscères des embryons jumeaux parallèles est normale pour l'embryon gauche, inversée pour l'embryon droit. Cette anomalie du développement est peut-être due au fait que, dès ce stade, l'endoblaste est déjà déterminé à former essentiellement les parties droites du tube digestif.

(Laboratoire de Biologie animale Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.)

(1) É. Wolff et H. Lutz, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1301.
(2) H. Lutz, *Arch. d'Anat. micros. et Morph. exp.*, 38, 1949, p. 79-144.
(3) Règle de von Baer : lorsque le pôle obtus se trouve à la gauche de l'observateur, l'axe du futur embryon est perpendiculaire au grand axe de l'œuf et sa tête est dirigée vers l'avant.
(4) H. Lutz, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1825.
(5) H. Lutz, *Bull. Biol. France et Belg.*, 87, 1953, p. 34-67.
(6) Mangold et Testa, *Acta gen. med. et gem.*, 2, 1953, p. 49-68.
(7) Mangold, Testa et Woellwarth, *Acta gen. med. et gem.*, 5, 1956, p. 469-501.
(8) *M. Coll. of Sc. Univ. Kyoto*, Série B, 20, 1951, p. 14-19; 20, 1953, p. 134-138; *Ann. Zool. Jap.*, 26, 1953, p. 38-42.

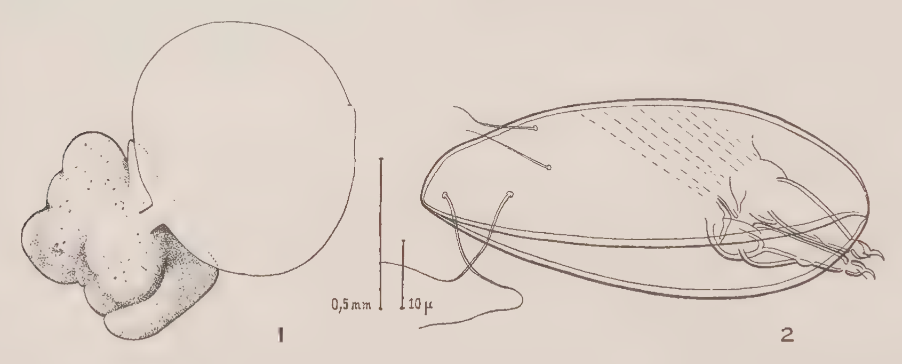
ZOOLOGIE. — Chthamalophilus delagei *nov. gen., nov. sp., Rhizocéphale nouveau parasite de* Chthamalus stellatus. Note de Mme **Jacqueline Bocquet-Védrine**, transmise par M. Louis Fage.

Description préliminaire d'un Rhizocéphale nouveau, d'organisation très dégradée, dépourvu de système radiculaire, incubant ses larves jusqu'à un stade cypris, lui-même fort régressé. Ayant pour hôte le Cirripède *Chthamalus stellatus*, *Chthamalophilus delagei* est le premier Rhizocéphale indiscutable qui ne vive pas en parasite sur un Crustacé Décapode.

Au cours d'observations effectuées à Roscoff, pendant l'été 1955, sur *Chthamalus stellatus*, j'ai constaté que ce Cirripède était parfois parasité par un Crustacé dont l'existence n'a jamais été signalée à ma connaissance. Le parasite, en raison de son organisation et de son développement larvaire, doit être indiscutablement classé dans les Rhizocéphales. Je propose de le nommer : *Chthamalophilus delagei* nov. gen., nov. sp.

A. Morphologie de *Chthamalophilus delagei* (*fig.* 1). — La position du parasite sur l'hôte est très constante, le point de sortie de la partie externe étant toujours situé latéro-dorsalement, près de l'insertion de la première paire de cirres.

1. *Partie externe.* — Baignant dans la cavité palléale de l'hôte, elle se présente sous la forme d'une sphère blanche, pouvant atteindre 1,2 mm de diamètre. Dépourvue de toute pigmentation, cette masse est recouverte d'une ou deux couches cuticulaires transparentes, qui lui donnent une légère réfringence. Elle se rattache à la partie interne par un pédoncule court, entouré d'un manchon fait de couches cuticulaires nombreuses, plus épaisses et jaunes. Un examen très attentif, au binoculaire, de cette



Chthamalophilus delagei nov. gen., nov. sp. Fig. 1 : vue d'ensemble du parasite dégagé de son hôte; partie interne à gauche, sphère externe à droite. Fig. 2 : cypris.

partie externe permet d'y déceler un orifice en forme de fente, obturé par un bouchon de chitine et bordé par deux lèvres légèrement proéminentes.

2. *Partie interne.* — Logée dans l'anse du tube digestif du Chthamale, elle peut être dégagée assez facilement. Elle est de teinte grisâtre et recouverte d'une cuticule mince. C'est une masse globuleuse, incomplètement divisée par des sillons généralement peu profonds en lobes qui se réalisent au cours de la croissance, au hasard de la place disponible et dont le nombre, l'importance et la forme n'ont rien de spécifique.

Je n'ai relevé la présence d'aucun prolongement qui soit homologable à des racines.

3. *Larve cypris.* — Chez quelques individus, la cavité incubatrice renfermait des larves cypris présentant des caractères assez particuliers. Leur longueur est très constante, les mesures effectuées sur des cypris provenant de pontes différentes étant toutes comprises entre 65 et 67 µ. La cypris de *C. delagei* est donc environ trois fois plus petite que celles des *Sacculina* [1] et des *Thompsonia* [2]. Enfermée dans une carapace bivalve, elle ne montre aucune trace de segmentation. Elle porte une seule paire d'appendices, les antennules, tri-articulées et terminées par une griffe; les muscles antennulaires s'insèrent obliquement, du côté dorsal, au niveau de la charnière des valves. Aucune tache oculaire n'est visible. Quatre soies ornent la région postérieure : deux soies ventrales longues et souples,

deux soies dorsales plus courtes, insérées un peu plus antérieurement (*fig.* 2).

B. ANATOMIE DE *Chthamalophilus delagei.* — La partie externe est occupée par une cavité dans laquelle est appendu un ovaire unique, inséré à l'opposé du pédoncule unissant les parties interne et externe du parasite. Je n'ai observé aucun organe de structure testiculaire.

La cavité interne communique avec l'extérieur par l'orifice décrit plus haut. C'est dans cette chambre que les embryons sont incubés, jusqu'au stade cypris. Pour cette raison, elle peut être assimilée à une cavité palléale, sa paroi constituant alors un manteau; précisons cependant que cette paroi, formée de plusieurs couches cellulaires, ne semble pas tapissée intérieurement par une cuticule; elle renferme dans son épaisseur des muscles parallèles à la surface, dont la contraction entraîne la naissance d'ondes facilement observables sur le vivant.

C. BIOLOGIE DE *Chthamalophilus delagei.* — Bien qu'en certains points les populations de Chthamales paraissent indemnes (Callot), *C. delagei* ne peut être considéré comme un parasite rare : les fréquences du parasite externe, établies sur plusieurs milliers d'hôtes récoltés à l'Ile Verte et à Bloscon, atteignent des valeurs respectivement voisines de 0,5 et de 1 %.

Il existe jusqu'à trois parasites, à des stades différents, sur un même hôte, ce qui permet de supposer qu'une première infestation n'entraîne aucune immunité.

La reproduction de *C. delagei* ne semble pas liée à un cycle saisonnier. Les problèmes que soulève l'action du parasite sur la mue et la biologie sexuelle de son hôte hermaphrodite sont à l'étude.

D. POSITION SYSTÉMATIQUE DE *Chthamalophilus delagei.* — Les principaux caractères suivants : condensation du développement larvaire, réduction extrême de l'organisation de l'adulte et de la cypris, absence de racines, tout au moins aux stades observés, vie parasitaire sur un Cirripède, font de *C. delagei* un Rhizocéphale très particulier, qui ne peut guère être comparé qu'aux genres *Thompsonia*, *Mycetomorpha* (3) et *Duplorbis* (4), (5), classés à l'écart, comme formes d'affinités inconnues (6), dans ce groupe de parasites.

Une éclosion larvaire retardée jusqu'à un stade cypris était connue chez *Thompsonia* et *Mycetomorpha*; mais la cypris de *Thompsonia*, dont le thorax segmenté porte des appendices, est beaucoup moins régressée que celle de *C. delagei*; celle de *Mycetomorpha* a été seulement signalée, sans description. Ces deux genres, pourvus tous deux d'un système radiculaire, sont d'ailleurs parasites de Crustacés Décapodes.

Duplorbis, parasite d'un Isopode, n'a pas de racines, mais sa larve est inconnue et il est permis de considérer comme incertaine sa place dans les Rhizocéphales.

C. delagei est donc le premier Rhizocéphale indiscutable qui ne vive pas en parasite sur un Crustacé Décapode. Il apparaît, par l'ensemble de ses caractères, comme isolé au sein du groupe, à la définition duquel il ne répond même plus parfaitement. Il représente un cas très évolué d'adaptation parasitaire, dans lequel une réduction organique extrême s'observe non seulement chez l'adulte, mais aussi dès le stade larvaire.

(1) Y. Delage, *Arch. Zool. Exp. Gen.*, 2e série, 11, 1884, p. 417-736.
(2) F. A. Potts, *Carnegie Inst. Pap. Dept. Mar. Biol.*, 8, 1915, p. 1-32.
(3) F. A. Potts, *Zool. Jahrb. Syst.*, 33, 1912, p. 575-594.
(4) G. Smith, *Fauna Flora Neapel*, monogr. 29, 1906.
(5) H. F. Nierstrasz et G. A. Brender à Brandis, *Siboga Exp.*, monogr. 32 *b*, 1923.
(6) F. Krüger, *Bronns Kl. u. Ordn. des Tierreichs*, Cirripedia, 1940.

ENTOMOLOGIE. — *Sur quelques traits de la biologie de* Halictus marginatus (*Brullé*) (*Insecte Hyménoptère*). Note de Mlle **Cécile Quénu**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

1. *Croissance des nids dans le temps.* — De la ponte de la fondatrice éclosent, la première année, un petit nombre de femelles (2 à 6) qui demeurent vierges et restent, pendant l'hiver, dans leurs cellules d'éclosion (1). Au printemps suivant, elles commencent les travaux d'agrandissement du nid qui s'accroît par la construction de nouvelles cellules. Plus un nid est âgé, plus il est peuplé et plus les cellules sont serrées les unes contre les autres : elles sont situées à différentes hauteurs, dans des plans presque horizontaux, et disposées tout autour du conduit. De plus, dans les nids âgés, des galeries secondaires communiquant avec le conduit principal sont creusées par les femelles. Le long de ces galeries s'édifient de nouvelles cellules. Le nombre de cellules, dans un même nid, peut devenir très important. Le maximum observé jusqu'à présent est de 590. Le nid se présente alors comme un réseau inextricable de galeries qui communiquent entre elles et le long desquelles se tassent les cellules.

S'il n'existe, dans chaque société, qu'une seule femelle fécondée, le nombre des femelles vierges est au contraire variable d'un nid à un autre, pour des nids de même âge. Il est donc difficile de dater exactement un nid par le dénombrement de sa population. Le plus grand nombre de femelles vierges écloses dans un même nid au cours de l'année précédant la production des mâles a été, jusqu'à présent, de 209. Les nids qui produisent des mâles et des femelles dépassent fréquemment, à l'automne, 300 habitants.

A mesure que croissent le nid et sa population, les déblais de terre provenant du creusement des cellules sont de plus en plus importants et les cheminées qui prolongent au dehors l'entrée des nids deviennent de plus

en plus élevées. La hauteur d'une cheminée est proportionnelle à l'âge du nid auquel elle donne accès. Une cheminée de 6 cm de haut indique, à coup sûr, un nid âgé d'au moins 4 ans. Une cheminée plus courte représente un nid plus jeune, moins peuplé. Une fondation récente, ne comportant que quelques cellules, se signale par un orifice entouré de quelques déblais; ces déblais, peu importants, ne s'érigent pas en cheminée et tendent à s'effacer. Un orifice à contours nets, non entouré de déblais et situé au ras du sol, indique un nid peuplé de femelles fécondées qui assurent, au printemps, la dispersion de l'espèce [1].

2. *Développement du couvain.* — Le développement du couvain est, chez *Halictus marginatus*, particulièrement lent. Il se poursuit, de l'œuf à l'imago, pendant une période minimum de deux mois.

Dans les nids âgés, contenant mâles et femelles, on observe de façon générale la protérandrie. Dans un nid déterré le 9 octobre 1956, nid âgé qui venait de s'ouvrir, 122 insectes étaient parvenus à l'état imaginal, dont 115 mâles et seulement 6 femelles. Il faut remarquer que dans ce nid, ainsi que dans un autre déterré peu de temps auparavant, le nombre total des mâles était très supérieur à celui des femelles : 238 mâles contre 81 femelles. Les insectes les plus jeunes, mâles et femelles, étaient parvenus au même stade de développement (nymphe blanche, yeux pigmentés). Nous avons observé exactement les mêmes phénomènes dans un autre nid : mâles beaucoup plus nombreux que les femelles, stades les plus avancés représentés uniquement par des mâles, stades les plus jeunes représentés à la fois par des mâles et des femelles.

3. *Longévité de la reine.* — Les nids constituant la « bourgade » que nous avons étudiée ont été soigneusement repérés, marqués et observés au cours des trois dernières années. Nous pouvons affirmer que la longévité d'une reine de *Halictus marginatus* est de 4 ans au moins et peut-être de 5.

Cette reine donne naissance, pendant quatre années consécutives, à des femelles chaque année plus nombreuses. Tous les œufs qui engendrent des femelles sont fécondés. Or la reine est fécondée une fois pour toutes, au moment de son éclosion, par les mâles nés en même temps qu'elle. Son nid n'est jamais ouvert à l'automne quand les mâles sortent des nids âgés. La reine a donc en réserve une quantité de spermatozoïdes qui lui permet de féconder un grand nombre d'œufs pendant au moins quatre années consécutives. Or, précisément, sa spermathèque est de taille très supérieure à celle des autres Halictes qui ne vivent qu'une seule année, *Halictus malachurus*, par exemple.

Dans les nids âgés, contenant mâles et femelles, fouillés à l'automne avant la sortie des mâles, donc avant l'accouplement, nous avons toujours trouvé une reine en vie. Son réceptacle séminal contenait encore une certaine quantité de spermatozoïdes. La reine survit donc à l'éclosion des mâles

et des femelles futures fondatrices, issus de sa dernière ponte. Selon toute vraisemblance, elle doit disparaître au cours de l'hiver suivant.

La longévité de la reine de *marginatus* est remarquable : chez les autres espèces connues du genre *Halictus*, notamment chez *malachurus*, espèce véritablement sociale, la fondatrice vit, au plus, douze ou treize mois d'après E. Stcökhert [2].

(1) C. Quénu, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1416.
(2) *Konowia*, Vienne, **2**, 1923, p. 48-64, 145-165, 216-247.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, Paris et Station biologique des Eyzies, Dordogne.*)

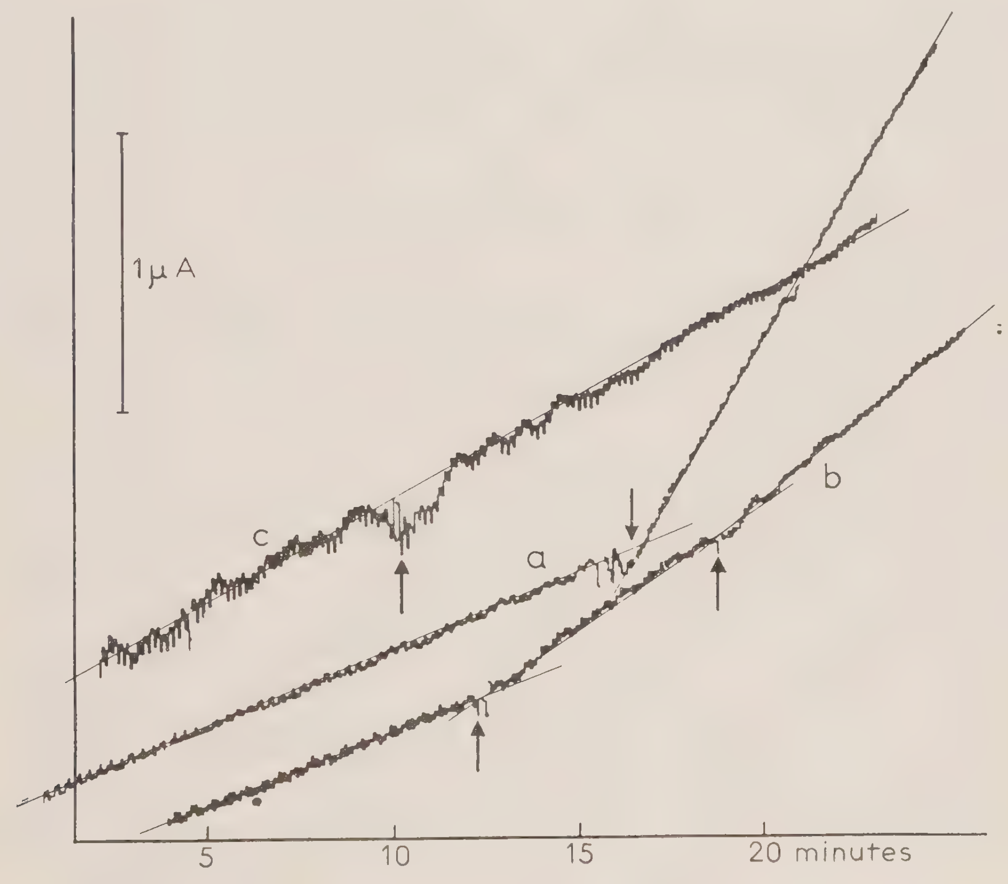
BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Métabolisme oxydatif lié au fonctionnement de la galactoside-perméase d'*Escherichia coli. Note (*) de M. **Adam Kepes**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le fonctionnement de la galactoside-perméase chez *E. coli* s'accompagne d'un accroissement de la consommation d'oxygène et du dégagement de CO_2. Cet accroissement n'est pas dû à l'oxydation du thiogalactoside employé comme substrat de la perméase, mais à une accélération du métabolisme oxydatif.

H. V. Rickenberg, G. N. Cohen, G. Buttin et J. Monod [1] ont décrit, chez *E. coli*, sous le nom de galactoside-perméase, un mécanisme qui accumule les β-galactosides et thiogalactosides dans la cellule. Ils ont montré que le fonctionnement de la perméase est inhibé par le 2.4-dinitrophénol ou l'azoture de sodium, ce qui suggère qu'un métabolisme énergétique actif est nécessaire à ce fonctionnement.

A. Kepes et J. Monod [2] ont montré, d'autre part, que le niveau d'accumulation correspond à un état stationnaire où l'entrée du galactoside dans la cellule, catalysée par la perméase, est compensée par une sortie équivalente. Ils ont confirmé en outre que l'accumulation ne s'explique pas par une fixation réversible sur des récepteurs stœchiométriques. Ces faits suggèrent qu'il s'agit d'un transport actif spécifique qui impliquerait un travail thermodynamique. Dans les cas du transport actif d'anions dans les tissus végétaux [3] ainsi que dans la sécrétion gastrique de ClH [4], une consommation d'oxygène supplémentaire accompagne le phénomène et semble fournir l'énergie métabolique nécessaire. Les expériences résumées ci-après indiquent que l'accumulation des galactosides par la perméase d'*E. coli* s'accompagne également d'une consommation d'oxygène supplémentaire correspondant à l'oxydation de constituants cellulaires de réserve et non pas à l'oxydation du substrat accumulé.

Les souches d'*E. coli* utilisées sont de la collection du Service de Biochimie cellulaire de l'Institut Pasteur. Des cultures sur milieu minéral additionné de succinate sont centrifugées, lavées et suspendues dans le milieu minéral sans source de carbone, pour la mesure de la respiration. Cette mesure est faite à 22° C ± 1°, par l'électrode à goutte de mercure dans une cellule polarographique conçue pour cet usage. Le courant de diffusion de l'oxygène est enregistré pendant 10-15 mn pour chaque concentration de substrat. Les substrats — thiométhyl-β-galactoside (TMG) et thiophényl-β-galactoside (TPG) — sont introduits sous faible volume par une microseringue « Agla ». Le changement de la vitesse de consommation d'oxygène observé après l'addition est exprimé en μMol/mn/g de poids sec et appelé « extra-oxygène ».



Accélération de la consommation d'oxygène par addition de thiogalactosides : *a*. Bactéries induites + TPG 10^{-3} M; *b*. Bactéries induites + TMG $4{,}4 \cdot 10^{-4}$ M et 10^{-3} M; *c*. Bactéries non induites + TMG 10^{-3} M.

Les mesures de dégagement de CO_2 ont été faites sur une souche d'*E. coli* à perméase constitutive ML 308 cultivée sur milieu minéral additionné de fructose ^{14}C. 1 ml d'une suspension lavée en milieu minéral est introduit

dans un tube de 8 mm de diamètre où un barbotage d'air comprimé entraîne le CO_2 dégagé sur des petits absorbeurs contenant de la potasse 0,1 N. Des essais préliminaires avec $^{14}CO_3NaH$ ont montré que l'entraînement est quantitatif en 8 mn et l'absorbeur retient 94 à 100 % de la radioactivité. La potasse des absorbeurs séchée sur des cupules sert directement à la mesure de la radioactivité.

Résultats. — L'addition d'un galactoside à une suspension d'*E. coli* possédant la perméase provoque une augmentation immédiate et persistante de la vitesse de consommation d'oxygène, alors que les souches non induites ou génétiquement dépourvues de galactoside-perméase ne présentent aucun changement (*fig.* 1).

La respiration résiduelle varie, selon le degré d'épuisement des réserves, aux environs de 5 à 10 μMO_2/mn/g. L'extra-oxygène est du même ordre de grandeur que la respiration résiduelle, ce qui explique le degré de dispersion des résultats. Cependant, l'extra-oxygène varie avec la concentration du substrat dans le même sens que l'activité de la perméase. A concentration saturante en substrat et pour des souches à galactoside-perméase constitutive ou pleinement induites, on observe en moyenne 8 μmol/mn/g d'extra-oxygène avec le TMG et 15 μmol/mn/g avec le TPG.

Encore que les thiogalactosides ne subissent aucun métabolisme oxydatif connu chez *E. coli*, on ne pouvait exclure, devant ces résultats, la possibilité qu'une impureté, en faible quantité, soit la cause de la consommation d'oxygène.

Dans cette hypothèse, des microbes marqués de façon homogène par culture préalable sur fructose ^{14}C, ne devaient donner, en présence de thiogalactoside non radioactif, aucun dégagement supplémentaire de $^{14}CO_2$. Or, l'expérience montre que l'addition de TPG, à la concentration de 10^{-3} M, multiplie le dégagement de $^{14}CO_2$, par un facteur 2,5 et l'addition de TMG 2.10^{-3} M l'augmente dans la proportion de 1,75, alors que le témoin donne un dégagement constant pendant la même période. Notons que le TPG donne une consommation d'extra-oxygène et un dégagement de $^{14}CO_2$ supérieurs au TMG, ce qui s'accorde avec le fait que sa vitesse de renouvellement est plus rapide. L'augmentation des échanges gazeux observée est donc due à une accélération du métabolisme énergétique de la cellule au cours du travail effectué par la perméase et non pas à une oxydation du thiogalactoside.

En supposant que l'extra-oxygène consommé serve à la combustion d'un glucide, l'énergie dégagée est de 0,825 cal/g/mn. La vitesse d'entrée du TMG mesurée dans des expériences séparées est de l'ordre de 40-50 μmol/g/mn et, en supposant que le transport ait lieu contre un gradient d'activité $G_{in}/G_{ex} = 100$, l'énergie libre requise est de l'ordre

de 0,1 cal/g/mn. Dans l'hypothèse où le transport d'une molécule de thiogalactoside serait couplé avec la rupture d'une liaison phosphate à haute énergie, chaque atome d'oxygène consommé permettant la formation de trois liaisons ATP, l'extra-oxygène rendrait compte d'une vitesse de renouvellement de TMG de 48 μmol/mn/g, en bon accord avec la mesure directe

(*) Séance du 4 mars 1957.

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 829.

(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 809.

(3) H. Lundegardh et H. Burstrom, *Biochem. Z.*, 261, 1933, p. 235.

(4) L. Crane et R. E. Davies, *Biochem. J.*, 43, 1948, p. 43.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Nouvelle technique de transplantation chez l'embryon de Poulet : la greffe intraoculaire. Application à l'épiphyse.* Note de M. **Raoul-Michel May** et M[lle] **Marie-Jeanne Thillard**, présentée par M. Maurice Caullery.

Jusqu'ici la greffe chez le jeune embryon de Poulet, avant le développement de la membrane chorio-allantoïdienne, n'a pu être faite que dans la cavité cœlomique (V. Hamburger (1), (2), 1938-1942; W. E. Dossel (3), 1954). Cette méthode, qui permet le développement d'implants assez volumineux, tels qu'un bourgeon de patte, n'est pas applicable à des tissus dont le développement ultérieur n'atteint normalement que de petites dimensions.

Il en est ainsi notamment pour l'épiphyse. Désirant étudier son développement en dehors de son lieu normal, nous avons tout d'abord cultivé des explants en goutte pendante. Ces explants se sont maintenus, mais ne se sont pas beaucoup développés. Cultivée en culture d'organe, d'après la méthode de E. Wolff et K. Haffen (4) (1952) (sérum de Coq+suc embryonnaire), l'épiphyse embryonnaire se dégrade dès le troisième jour de culture. Sur la membrane chorio-allantoïdienne elle persiste et grandit, mais se charge d'amas sanguins.

Implantée dans la cavité cœlomique d'embryons de 3 jours et demi, d'après la méthode de Dossel, l'épiphyse s'est accolée sur différents organes, et nous avons pu la retrouver après 7 jours, notamment sur le mésonéphros ou sur le foie. Mais on n'est jamais certain de retrouver le greffon dans la cavité générale.

Cherchant donc une cavité close de moindre dimension, nous nous sommes adressés à l'œil, que l'un de nous utilise depuis longtemps comme site porte-greffe chez l'adulte des Rongeurs (*voir* R. M. May (5), 1952). Ici le greffon, qui se développe bien, est toujours retrouvé sans difficulté.

La technique est relativement simple. Une fenêtre carrée d'un peu plus de 1 cm de côté est pratiquée dans la coquille et la membrane coquil-

lière, juste au-dessus de la tête d'un embryon d'un développement minimum de 3 jours et maximum de 5 jours. L'âge minimum est conditionné par le développement de l'œil, qui atteint à ce moment sa forme normale et un début de pigmentation. Cette pigmentation facilite le repérage. D'autre part le volume de l'œil est déjà très grand par rapport aux dimensions de l'embryon. La limite extrême de 5 jours est due au recouvrement de l'embryon par l'allantoïde au travers de laquelle il est malaisé d'atteindre l'œil. Le moment optimal se situe donc chez l'embryon de 4 à 4 jours et demi de développement.

Utilisant des ciseaux à iridectomie spécialement affûtés, on incise le chorion, puis l'amnios sur tout le diamètre moyen de l'œil. Une deuxième incision perce la cornée au-dessus de la périphérie du cristallin, sans entamer ce dernier. Il faut éviter de blesser la carotide interne ou la veine cardinale antérieure qui se trouvent tout proches de l'œil.

Le greffon, préalablement placé dans du liquide de Ringer, est aspiré dans une pipette très fine, de façon qu'il puisse juste y pénétrer. Il faut d'ailleurs prendre soin à ne pas aspirer le greffon dans sa totalité, afin que son insufflation dans l'œil se fasse sans effort. Le bout de la pipette est glissé entre le cristallin et le bord de la vésicule optique, et le greffon est déposé aussi près que possible du cristallin dans la chambre postérieure.

On ne s'occupe pas de la fermeture des incisions dans la cornée et les membranes, celles-ci se cicatrisant si elles n'ont pas été trop fortement traumatisées. La fenêtre dans la coquille est obturée au moyen d'une lamelle stérile de verre appliquée au moyen de paraffine fondue.

En général la mortalité post-opératoire a lieu pendant les 24 h qui suivent la greffe. Passé ce délai les embryons se développent normalement, mais on a un très fort pourcentage d'yeux porte-greffe partiellement atrophiés. Nous avons aussi observé quelquefois une torsion ou une rétroversion de la tête. Ces différentes malformations n'influent pourtant en rien sur le développement du greffon.

Nous avons pu conserver des embryons ainsi greffés pendant 16 jours après la transplantation, c'est-à-dire presque jusqu'à l'éclosion. Il nous semble d'ailleurs possible de laisser éclore de tels poussins opérés et de suivre l'évolution du greffon par la suite.

Malgré nos soins opératoires, nous n'avons obtenu de survie de l'embryon que dans environ 25 % des cas. Mais cette méthode présente cependant de gros avantages : le prélèvement de l'œil porte-greffe est aisé, on retrouve le greffon avec facilité, et le développement de celui-ci montre que l'œil est un milieu porte-greffe qui lui convient parfaitement.

En général, on retrouve le greffon accolé au cristallin, ou tout près de lui et près de la rétine, qui a subi dans presque tous les cas des plissements importants et dont on distingue nettement la couche pigmentaire.

Dans le cas de l'épiphyse, on observe des vésicules d'aspect comparable à celui d'une épiphyse de même âge. Le beau développement du greffon est encore attesté par une riche vascularisation; on discerne des petits vaisseaux de calibres variés, et notamment des capillaires souvent assez droits. D'autre part, on observe de nombreuses mitoses à toutes les phases dans des greffons de tout âge.

Sur 19 greffons épiphysaires, implantés lorsqu'ils avaient 4 à 9 jours d'âge et prélevés 4 à 16 jours après la transplantation, nous avons retrouvé 6 implants ayant atteint un parfait développement, 9 un peu moins développés que les témoins de même âge et 4 greffons sous-développés ou atypiques.

Le développement du greffon est en tous points comparable à celui d'une épiphyse de même âge (prélevée sur un embryon normal).

En résumé, la greffe intraoculaire, chez l'embryon de Poulet de 3 à 5 jours de développement, permet l'épanouissement d'ébauches d'organes de petite taille qu'il est malaisé de retrouver dans d'autres lieux de l'organisme. Elle présente par ailleurs, sur la greffe chorio-allantoïdienne, l'avantage de pouvoir être faite à un stade relativement précoce et d'intégrer le greffon dans l'organisme même, avec la possibilité de le conserver au-delà de l'éclosion.

(1) *J. Exper. Zoöl.*, **77**, 1938, p. 379-399.

(2) *J. Exper. Zoöl.*, **80**, 1939, p. 347-389; V. Hamburger, *A manual of experimental embryology*, The Univ. of Chicago Press, Chicago Ill, 1942, 213 pages (p. 131-159).

(3) *Science*, **120**, 1954, p. 262-263.

(4) *J. Exp. Zoöl.*, **119**, 1952, p. 381-404.

(5) *La greffe*, Gallimard Ed., Paris, 300 pages, 1952, page 189.

(*Laboratoire de Biologie Animale, Pavillon Curie, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Technique d'autoradiographie à très basse température.* Note de M. **Pierre Pellerin**, présentée par M. Christian Champy.

Description d'une technique permettant d'effectuer l'exposition autoradiographique à température inférieure à — 120°, supprimant totalement la diffusion chimique et les effets pseudoradiographiques, tout en conservant la sensibilité de l'émulsion. Application à l'étude du métabolisme du soufre radioactif chez le Rat nouveau-né.

Les sujets sont congelés par immersion dans l'azote liquide (— 195°). Ils acquièrent ainsi une dureté comparable à celle d'un métal léger, ce qui permet de préparer le plan d'autoradiographie par fraisage rapide sur une machine-outil, ou même simplement à la lime.

L'exposition autoradiographique est elle-même effectuée dans la vapeur

saturante de l'azote liquide. A cet effet, dans la chambre noire, l'émulsion sensible portée par une plaque de matière plastique est rapidement appliquée contre la surface fraisée du bloc. Cet ensemble (dont les différents éléments préalablement refroidis par immersion dans l'azote liquide sont maintenus par un étrier de serrage) est ensuite disposé immédiatement au-dessus de la surface de l'azote liquide contenu dans un récipient en mousse de « teflon » (*fig.* 1). 2 mn après la fermeture du récipient, l'équilibre thermique est atteint dans le volume libre et les mesures montrent qu'un gradient de températures s'établit entre — 190° au voisinage de la surface de l'azote liquide et — 120° à la partie supérieure du volume libre.

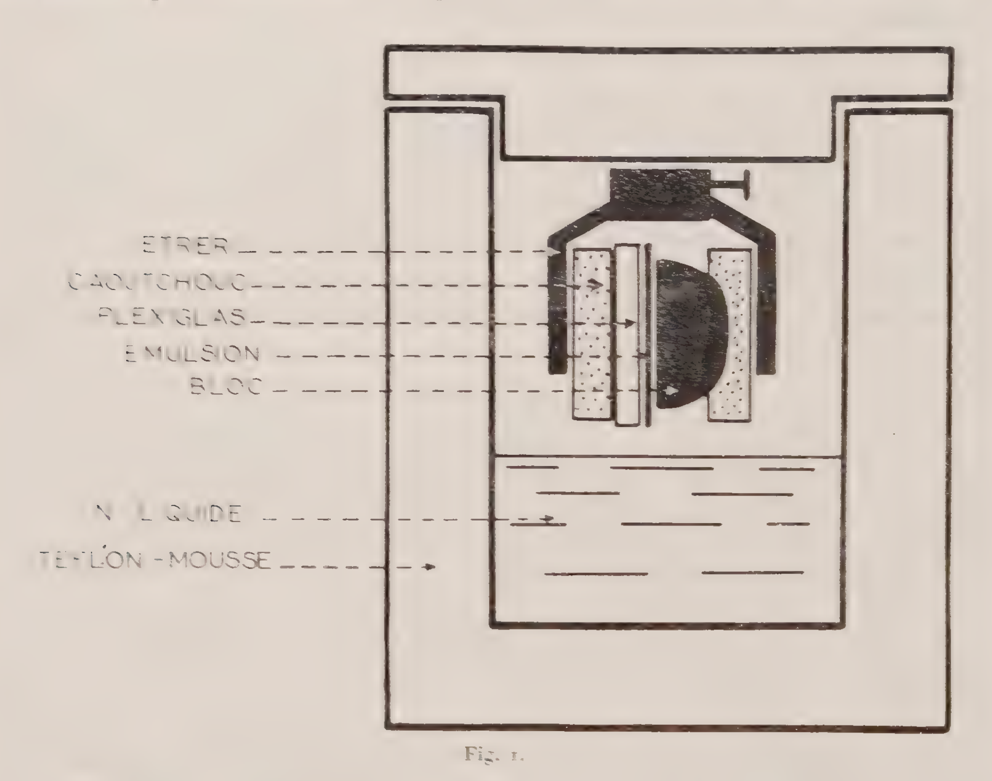


Fig. 1.

A la fin de l'exposition, l'émulsion est séparée du bloc qui peut être conservé dans l'azote liquide. Le développement par les procédés classiques a lieu à température ordinaire, et la sensibilité de l'émulsion n'est pratiquement pas modifiée.

Cette technique permet de maintenir le bloc très au-dessous de la température de congélation, dès la mort de l'animal jusqu'au développement de l'émulsion : toute diffusion chimique est ainsi supprimée et la répartition de la substance radioactive à l'instant exact de la mort par congélation est saisie sur l'autoradiographie. Lorsque la période radioactive de la substance marquée est suffisante, des fraisages successifs permettent

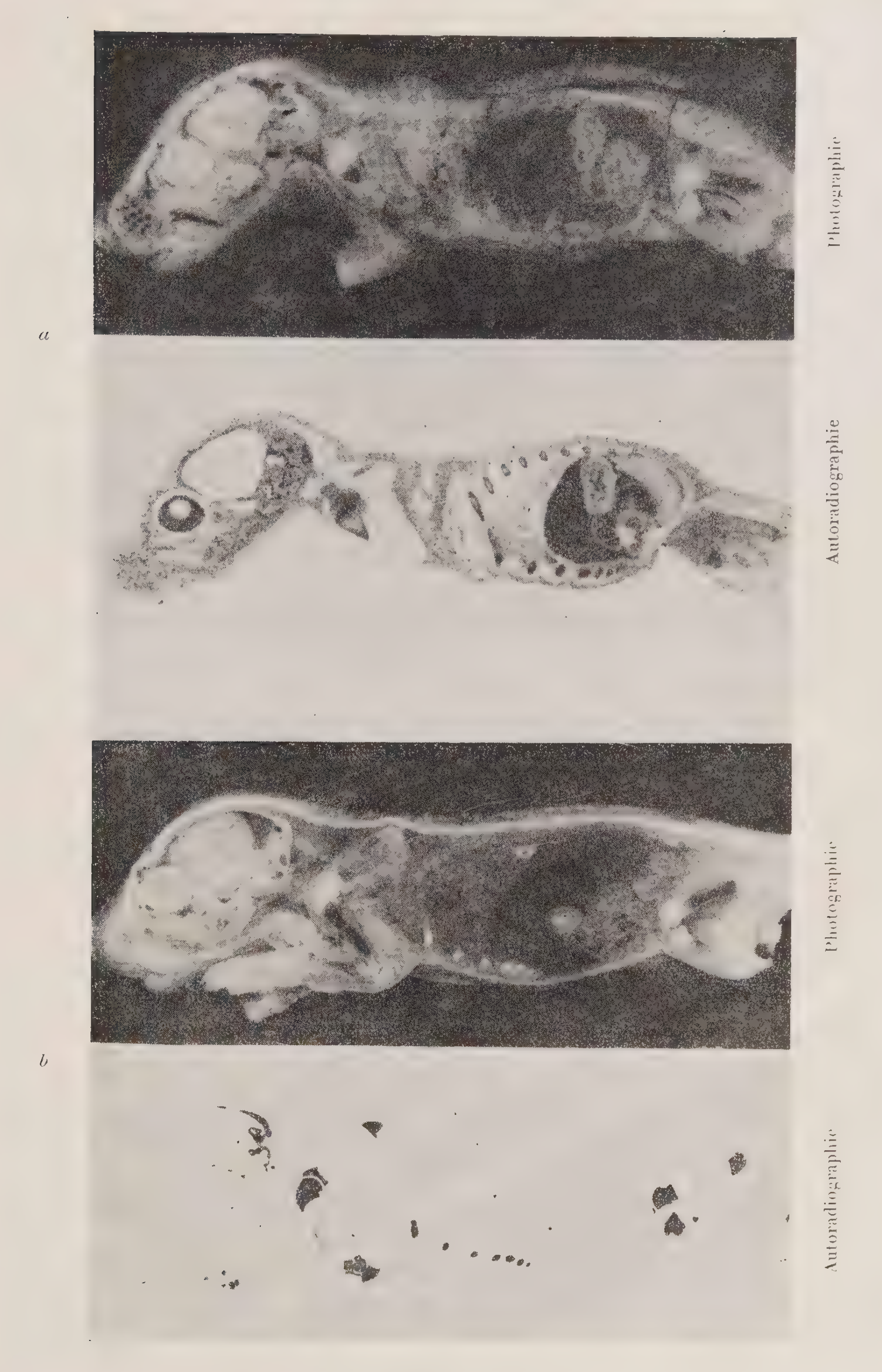

a
Photographie
Autoradiographie
b
Photographie
Autoradiographie

Fig. 2.

d'étudier sa répartition à toutes les profondeurs dans le bloc. L'absence totale d'effets pseudo-radiographiques a été vérifiée par des expositions prolongées sur des blocs témoins non radioactifs. Enfin le renforcement des couleurs naturelles des éléments anatomiques de la coupe par la congélation à très basse température est considérable, ce qui permet d'effectuer la superposition exacte de l'autoradiographie sur la photographie en couleurs de la coupe sans aucun processus de coloration.

Application-type. — Deux jeunes rats de cinq jours subissent une injection de 350 μC de soufre 35 radioactif. Le premier est sacrifié par congélation après 4 h, le second après 24 h. Deux autoradiographies sur deux plans de coupe correspondants sont réalisés par la technique qui vient d'être décrite, le temps de pose étant de 2 h.

La figure 2 montre pour chacun des rats la photographie et l'autoradiographie du plan de coupe. On constate que le rat sacrifié après 4 h (*fig.* 2, *a*) présente une répartition hétérogène du soufre 35 dans les divers organes intéressés par la coupe (en particulier le foie, l'intestin, le rein et le corps vitré). Le rat sacrifié après 24 h (*fig.* 2 *b*) montre au contraire une localisation tout à fait élective dans les cartilages.

Il semble donc que l'on puisse espérer, par cette méthode, suivre facilement les différentes étapes du métabolisme d'une substance marquée dans les organismes vivants.

(*Service de Biologie du Centre d'études nucléaires, Saclay.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'acide gluconique, métabolite intermédiaire normal chez* Aspergillus niger. Note de MM. **Didier Bertrand** et **André de Wolf**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'acide gluconique, considéré à tort comme un métabolite anormal, est en fait un métabolite intermédiaire normal de la fermentation du saccharose par l'*Aspergillus niger*. Cet acide est phosphorylé avant de poursuivre l'étape suivante de sa transformation.

Le premier, Boutroux [1] a montré que sous l'action d'un microorganisme qui fut perdu, mais était probablement *Mycoderma aceti*, le *d*-glucose est transformé en acide gluconique; travail confirmé par Brown [2] et Seifert [3]. Puis, en 1904, G. Bertrand montra cette transformation sous l'influence de la bactérie du sorbose *Bacterium xylinum* [4] et obtint des rendements très importants en acide gluconique. Molliard [5], en 1922, cultivant *Aspergillus niger* sur des milieux déséquilibrés en azote, phosphore, potassium ou globalement en sels [6], constatait que, contrairement à ce qui se passe en milieu équilibré, il peut y avoir formation d'acide gluconique en quantités déjà très importantes. Cette propriété a été

retrouvée pour beaucoup d'autres microorganismes et champignons filamenteux.

A la suite des idées de Molliard, il est encore considéré que l'acide gluconique n'est pas un métabolite normal d'*Asp. niger*. Le fait même, pourtant observé par cet auteur, que sa concentration puisse diminuer dans le milieu de culture où il est formé n'a pas changé cette opinion et, très récemment encore, W. Cleland et M. Johnson ([7]), étudiant la formation de l'acide oxalique par *Asp. niger*, considèrent que lorsque les conditions de culture permettent sa formation, l'acide gluconique se transforme ultérieurement en acide oxalique, principalement par l'intermédiaire des pentoses.

Or *Asp. niger*, au moins les thalles jeunes, même cultivés en milieu normal, renferme une glucose aérodehydrogénase qui transforme le glucose en acide gluconique ([8]), ([9]). On devrait donc être en droit de penser que l'acide gluconique est en fait un métabolite intermédiaire normal dont la présence n'a été décelée que lorsque les circonstances permettaient son accumulation dans le milieu.

S'il est facile de reconnaître et de doser l'acide gluconique lorsqu'il est en assez forte proportion, il n'en est pas de même dans les cas qui nous occupent ici. En effet, les différentes techniques utilisées suivent le processus indiqué par G. Bertrand ([4]) qui isole l'acide gluconique sous forme de gluconate de calcium très peu soluble en milieu fortement alcoolique. Mais lorsqu'il y a beaucoup de sucre et relativement peu d'acide gluconique, comme c'est le cas dans les milieux de culture d'*Aspergillus niger*, le gluconate de calcium ne se sépare plus, la majeure partie de l'acide gluconique n'est d'ailleurs pas alors sous forme libre. Aussi avons-nous dû trouver une autre technique.

La solution renfermant l'acide gluconique est chromatographiée sur gel de silice suivant E. A. Isherwood ([10]) et N. A. Bullen, J. Varner et B. C. Burrel ([11]). Comme l'acide gluconique n'est extractible que par l'eau, deux colonnes sont faites, l'une avec de l'acide sulfurique-eau comme phase fixe servant de contrôle, l'autre seulement avec de l'eau pour le dosage. Il est nécessaire de vérifier l'absence d'acide citrique (seul acide gênant ici dans la fraction gluconique). D'autre part, la chromatographie sur papier suivant Cheftel, Munier et Machebœuf ([12]) permet de voir qu'il n'y a que de l'acide gluconique.

Utilisant la souche d'*Asp. niger* I. P. d'origine sauvage, le milieu de culture de Steinberg et les conditions de culture qui nous ont déjà servi pour diverses études ([13]), nous en avons trouvé une quantité déjà forte, puisqu'elle correspond à 1,98 g d'acide gluconique par litre. Seule l'erreur analytique permet d'expliquer que les auteurs précédents ne l'aient pas trouvé. D'autres souches donnent des résultats analogues et ne changent

pas le sens des phénomènes décrits dans la présente publication. Si l'on opère suivant Molliard en ne mettant dans le milieu que le 1/100e des quantités normales de sels, la culture est très faible et très lente, mais au 30e jour, il y a 20,2 g d'acide gluconique par litre, au 48e jour 20,7 g et au 73e encore 19,9 g pour un poids maximum de mycélium de 1,13 g au 48e jour.

Si, selon les hypothèses que nous avons faites, on augmente la concentration en sucre (100 g/l au lieu de 50) sans changer les concentrations en sels, la vitesse de croissance du thalle est peu modifiée, mais la quantité d'acide gluconique produite dans le milieu augmente un peu, passant de 3 g/l aux 3e et 4e jours, alors que le poids sec de thalle formé augmente de 58 %.

Dans des conditions de culture équilibrée, la chromatographie sur gel de silice montre que cet acide finit par disparaître du milieu alors qu'il peut en rester si, au contraire, le rapport : concentration en sucre/ concentration en sels minéraux, croît. Si l'on joint cette remarque aux faits déjà connus, on se trouve en droit de penser que ce métabolite doit être un métabolite intermédiaire représentant l'une des voies d'utilisation du glucose par *Asp. niger*.

Si l'on ensemence ce champignon sur le milieu de Steinberg dont on a remplacé le saccharose par une quantité équivalente d'acide gluconique représentant la seule source de carbone, on constate qu'après un retard d'environ 36 h dû à l'acidité du milieu (pH 2,2), la culture se développe très vite pour atteindre son poids maximum en deux jours. Le rendement, qui est de 63 % du poids sec obtenu sur milieu avec saccharose, confirme que l'acide gluconique représente une voie importante de la dégradation du sucre. Il faut signaler que les gluconates de sodium et de calcium sont de très mauvaises sources de carbone pour ce même champignon.

Dans le cas de *Bacterium xylinum*, Gabriel Bertrand ([4]) avait montré que les bactéries non proliférantes transforment très activement l'acide gluconique en acide 5-céto-gluconique. Il ne semble pas qu'il en soit de même ici. Si l'on cultive *Asp. niger* sur milieu carencé en magnésium (2 mg/l au lieu de 25 mg), la culture est évidemment moins abondante, mais au 3e jour, la culture carencée renferme 9,6 g d'acide gluconique contre 3 g pour les témoins (milieu avec 10 % de saccharose).

Comme le magnésium est essentiel dans les phénomènes de phosphorylation, on peut admettre que si l'acide gluconique s'accumule dans le milieu carencé en magnésium, c'est parce que normalement le stade suivant de sa transformation est une phosphorylation.

Les faits suivants sont en faveur de cette hypothèse et l'acide gluconique passerait soit par la voie du cycle des pentoses pour un pH plutôt alcalin (*voir* Cleland et Johnson *loc. cit.*), ce qui n'aurait pas lieu pour les cultures

en milieu acide, soit dans ce dernier cas par la voie du cycle de Krebs, probablement après transformation en D-ribose-5-phosphate, puis en D-glycéraldéhyde-3-phosphate. En effet, une préparation commerciale d'hexokinase de levure libère de l'adénosine diphosphate à partir d'adénosine triphosphate et de gluconate de sodium à pH 7,5 et à + 5° avec une activité de l'ordre de 80 % de celle obtenue en présence de glucose ([14]). Dans ces conditions, nous avons préparé une fraction hexokinasique à partir de thalle d'*Asp. niger* suivant le début de la technique de Kunitz ([14]). La fraction protéinique ainsi obtenue est aussi active sur l'acide gluconique que sur le glucose. Des recherches ultérieures montreront s'il se forme bien de l'acide 6-phospho-gluconique. Mais, de toute façon, nous pouvons déjà conclure que l'acide gluconique est un métabolite intermédiaire normal de la dégradation du saccharose par *Asp. niger*.

(1) *Comptes rendus*, 91, 1880, p. 236.
(2) *J. Chem. Soc.*, 49, 1886, p. 172.
(3) *Centralbl. für Bakt.*, 3, 1897, p. 337 et 385.
(4) *Ann. Chim. Phys.*, 1904, 8e série, 3, p. 181.
(5) *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 881.
(6) *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 41.
(7) *J. Biol. Chem.*, 220, 1956, p. 595.
(8) MÜLLER *Enzymologia*, 10, 1941, p. 40.
(9) FRANKE, *Liebigs Ann.*, 553, 1944, p. 111.
(10) *Biochem. J.*, 40, 1945, p. 688.
(11) *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 187.
(12) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1950, p. 840.
(13) *Voir*, par exemple, D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1924.
(14) KUNITZ et R. MCDONALD, *J. Gen. Physiol.*, 29, 1946, p. 393.

(*Laboratoire de Chimie Biologique, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude des différentes formes de la choline dans le végétal.* Note de M. **FABIEN COHEN BOULAKIA**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les études sur le métabolisme de la choline en physiologie végétale amorcées par Klein et Linser ([1]) dès 1933, ont été reprises par H. E. Street, A. F. Kenyon et G. M. Watson ([2]) avec des techniques améliorées. On distinguait alors seulement deux formes de choline dans les végétaux examinés : choline libre et choline des lécithines qu'on séparait avec plus ou moins de bonheur. En 1949, Ducet ([3]) a dosé, grâce à des techniques plus appropriées, la choline totale et la choline hydrosoluble totale (choline libre + choline hydrosoluble combinée), la choline engagée dans les lipides

étant calculée par différence. C'est ainsi qu'il a pu étudier le métabolisme de ces différentes formes au cours du cycle végétatif du Soja.

Nous nous sommes proposés de doser directement la choline lipidique et d'établir ainsi un bilan rigoureux :

Choline totale = Choline lipidique + Choline hydrosoluble totale.

La choline totale est dosée après hydrolyse du tissu et défécation ferrique par précipitation du reineckate et transformation de celui-ci en periodure. La choline libre et la choline hydrosoluble combinée sont séparées suivant les techniques de Ducet et Kahane [4] : stabilisation du tissu, broyage, obtention de l'extrait aqueux par défécation ferrique, précipitation du reineckate de la choline libre, hydrolyse des liqueurs mères et précipitation de la choline hydrosoluble combinée. Comme pour la choline totale, ces reineckates sont transformés en periodure pour le dosage.

La choline des lipides est dosée de la même façon, soit après extraction par l'alcool, évaporation et reprise au chloroforme, soit par extraction au mélange chloroforme-méthanol et diffusion dans l'eau, suivant la méthode de Folch-Pi [5].

Opérant sur le Soja, nous obtenons toujours un écart assez considérable entre la somme des différentes sortes de choline et la choline totale. Par exemple, pour le stade de germination au bout de 24 h, les chiffres calculés en milligrammes ion-choline par gramme de poids frais sont :

Choline totale		[illegible]
Choline lipidique	0,300	
Choline libre	[illegible]	[illegible]
Choline hydrosoluble combinée	traces	

Le bilan ne peut donc être établi d'une façon correcte. De ce fait, les chiffres de choline lipidique obtenus directement, sont beaucoup plus faibles que les chiffres calculés par différence : 0,300 et 0,515. Nous pouvons attribuer ces différences, soit à une substance étrangère comptée comme choline dans le dosage de la choline totale, et dans ce dosage seul, soit à une forme de choline échappant au dosage de la choline lipidique et à celui de la choline hydrosoluble.

Aussi avons-nous fait l'étude qualitative des divers précipités obtenus afin d'identifier la base qu'ils contiennent. Pour cela nous avons opéré à l'échelle préparative.

Pour chacune des formes de choline les periodures ont été soumis aux déterminations suivantes : de l'iode, des bases volatiles totales et de la triméthylamine par oxydation manganique alcaline (Kahane et Simenauer [6]), électrophorèse sur papier à divers pH et chromatographie sur papier.

La comparaison des résultats nous a permis d'identifier le précipité obtenu à du periodure de choline pur pour la choline des lipides, la choline libre et la choline hydrosoluble combinée.

Par contre, le précipité de « choline totale » montre la présence d'au moins une substance étrangère à la choline qui précipite comme elle avec les réactifs utilisés. Le chiffre de choline calculé d'après l'iode du periodure est constamment en excès sur le chiffre de triméthylamine. Le dosage de la choline totale sur le periodure, et *a fortiori* par le poids de reineckate comme le pratiquent de nombreux auteurs paraît donc entaché d'une erreur notable par excès.

Il est à noter que si le dosage de l'iode du periodure ne nous permet pas d'établir un bilan correct, celui-ci est obtenu par contre, par les chiffres de triméthylamine. Ceci élimine, dans le cas considéré, l'hypothèse d'une forme de choline non encore décelée.

Voici pour le même stade que précédemment, les taux de choline, en milligrammes par gramme de poids frais, sur la base des différentes déterminations :

	Iode.		Azote manganique.		Triméthylamine manganique.	
Choline totale	1,040		0,810		0,730	
Choline lipidiqne	0,300	0,825	0,290	0,800	0,280	0,730
Choline libre	0,525		0,510		0,450	
Choline hydrosoluble combinée	traces		traces		traces	

Des résultats analogues sont obtenus tout au long du cycle végétatif du Soja. La substance perturbatrice figure, à tous les stades étudiés, dans le periodure de la « choline totale », et présente les mêmes caractères à l'électrophorèse et à la chromatographie. Il s'agit donc d'un constituant défini dont nous poursuivons l'identification. La présence de cette substance n'est pas particulière au Soja, et semble être générale, chez les végétaux et dans beaucoup de tissus animaux.

En résumé, nous montrons la difficulté d'établir un bilan des différentes formes de choline dans le végétal par les méthodes classiques. Nous mettons en évidence l'existence d'une substance simulant la choline vis-à-vis de ses réactifs de précipitation. Cette substance ne fournit pas de triméthylamine à l'oxydation manganique alcaline, au moyen de laquelle nous établissons un bilan correct des constituants choliniques du Soja au cours de son cycle végétatif.

(1) *Biochem. Z.*, **250**, 1932, p. 220-253; **260**, 1933, p. 215-225.
(2) *Biochem. J.*, **40**, 1946, p. 869-874.
(3) *Thèse Doctorat État*, 1949.
(4) *Anal. Chim. Acta*, **2**, 1948, p. 839.
(5) Folch-Pi, Assoli et Lee. *J. Biol. Chem.*, **191**, 1951, p. 833.
(6) *Bull. Soc. Chim.*, **21**, 1954, p. 514.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence du solvant sur la mutarotation des sucres. Cas des sels neutres.* Note de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun**, présentée par M. René Fabre.

Les sels neutres, chlorures alcalins et alcalino-terreux notamment, modifient à la fois la vitesse de mutarotation des sucres, glucose, fructose, galactose, maltose et leur pouvoir rotatoire limite, dans un sens qui dépend du cation. La variation de $[\alpha]_D$ est réversible par simple dilution aqueuse, et la vitesse de migration du sucre, en chromatographie descendante sur papier, n'est pas modifiée par la présence des sels.

On sait que la vitesse de mutarotation des sucres réducteurs, aussi bien que leur pouvoir rotatoire limite, varient, toutes choses égales d'ailleurs, lorsqu'on passe d'un solvant à un autre. En particulier, le glucose, le fructose, le galactose, le maltose atteignent leur équilibre optique, en solutions alcooliques, plus lentement que dans l'eau pure, le pouvoir rotatoire limite se trouvant déplacé dans le sens des arcs croissants pour le glucose et le fructose, en sens inverse dans le cas du galactose et du maltose (1).

Les données concernant l'influence des sels sur le pouvoir rotatoire sont assez peu nombreuses; à l'exception d'une étude de Murschausen (2) relative au comportement du glucose dans différentes solutions salines, on ne trouve guère de renseignements que pour le sucre interverti, dont le pouvoir rotatoire serait déplacé dans le sens des arcs décroissants en présence d'un certain nombre de sels, l'amplitude du phénomène, variable d'un sel à un autre, étant proportionnelle à la concentration saline (3).

Nous avons repris la question en comparant, comme nous l'avions fait pour différents alcools, l'action d'un certain nombre de sels neutres sur trois oses, glucose, fructose, galactose et sur l'oside réducteur, le maltose.

Une première série d'expériences a été réalisée en suivant comparativement la mutarotation de solutions de glucose, de fructose, de galactose, de maltose, d'une part dans l'eau, d'autre part dans une solution 2 N de ClK. Le tableau I ci-après résume les résultats obtenus.

Comme on le voit, la vitesse de mutarotation est plus faible en présence de ClK que dans l'eau pure; quant au pouvoir rotatoire limite, *il est déplacé dans le sens des arcs décroissants et celà pour les quatre sucres étudiés.*

Vient-on à remplacer ClK par ClNa, ClLi, $ClNH_4$, les résultats obtenus sont identiques aux précédents : l'équilibre optique est atteint moins rapidement qu'en solution aqueuse et le pouvoir rotatoire limite est diminué algébriquement, l'ampleur du phénomène étant moindre cependant qu'avec le chlorure de potassium, comme l'indique le tableau II ci-après, dans lequel nous donnons seulement le pouvoir rotatoire des différents sucres, une fois réalisé l'équilibre optique des solutions.

TABLEAU I.

Temps.	[α]D Glucose H₂O.	Glucose ClK.	Fructose H₂O.	Fructose ClK.	Galactose H₂O.	Galactose ClK.	Maltose H₂O.	Maltose ClK.
5mn.	+84,90	+86,30	−94,20	−103,40	+114,50	+120,16	–	–
10 » ..	77,08	79,43	91,82	97,92	107,48	113,81	+111,45	+110,42
15 » ..	71,82	74,68	90,15	97,40	102,91	107,84	–	
20 » ..	68,30	71,37	89,80	97,00	100,00	104,83	114,12	112,88
30 » ..	63,88	65,80	89,62	95,22	95,31	100,36	116,70	113,54
60 » ..	58,21	60,72	89,60	96,17	85,80	90,94	119,82	115,53
120 » ..	54,42	55,23	89,40	96,17	82,10	82,54	121,48	118,85
240 » ..	52,90	53,15	89,40	96,17	80,65	80,00	127,61	123,83
24 h...	52,50	49,72	89,40	96,17	79,62	78,05	128,64	125,40
48 h...	52,50	49,70	89,40	96,17	79,60	77,82	128,64	125,40

TABLEAU II.

Nature du solvant (concentration 2 N).	[α]D Glucose.	Fructose.	Galactose.	Maltose.
Cl Na.................	+50,12	−95,05	+78,40	+126,34
Cl Li.................	+51,40	−94,10	+78,62	+127,18
$Cl NH_4$...............	+50,90	−94,49	+78,20	+127,36

Les résultats sont très différents avec les chlorures alcalino-terreux, Cl_2Ba et Cl_2Ca; ces deux sels, à la concentration 2 N, accélèrent légèrement la transformation isomérique des sucres; si le pouvoir rotatoire du fructose est toujours modifié dans le sens des arcs décroissants, on constate au contraire une augmentation du pouvoir rotatoire limite des trois sucres dextrogyres, l'action de Cl_2Ca étant d'ailleurs plus marquée que celle de Cl_2Ba. Nous donnons, dans le tableau III, les pouvoirs rotatoires des quatre sucres étudiés, en solution dans les chlorures de baryum ou de calcium à la concentration 2 N.

TABLEAU III.

Nature du solvant	[α]D Glucose.	Fructose.	Galactose.	Maltose.
Cl_2Ba, $2H_2O$........	+53,72	−100,34	+83,16	+130,90
Cl_2Ca, $2H_2O$........	+54,60	−103,76	+84,50	+132,72

Il semble donc que, le fructose mis à part, le sens du déplacement de $[\alpha]_D$ soit régi par la nature du cation; nous avons pu constater en effet, en nous limitant au cas du glucose, que l'oxalate de potassium et le sulfate de potassium, aux concentrations respectives 2 N et 1,5 N, abaissent, tout comme le fait le chlorure, le pouvoir rotatoire du glucose qui prend

alors les valeurs 49,17 et 50,06; avec l'acétate de calcium, au contraire, comme avec Cl_2Ca, le pouvoir rotatoire augmente jusqu'à la valeur 53,44, pour une concentration du sel égale à 0,5 mol-g/l.

Ajoutons que nous n'avons pas retrouvé la proportionnalité, affirmée par quelques auteurs, entre la variation du pouvoir rotatoire et celle de la concentration saline et qu'entre N/4 et 2 N, $[\alpha]_D$ varie moins vite que la teneur de la solution en sel neutre.

Nous avons enfin vérifié que les modifications observées pour le pouvoir rotatoire sont réversibles par simple dilution aqueuse, et qu'en chromatographie descendante (papier Whatman 1, solvant butanol, éthanol, eau 4 : 5 : 1) la vitesse de migration est la même, que le sucre soit ou non en présence de sel.

(1) A. de Grandchamp-Chaudun, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 321.
(2) *Biochem. Z.*, 136, 1923, p. 66.
(3) Browne et Zerban, *Sugar Analysis*, p. 272.

PHARMACODYNAMIE. — *Sur le diméthylphosphate de choline et son dérivé acétylé.* Note de MM. **René Hazard, Jean Cheymol, Pierre Chabrier** et Mlle **Abigaël Carayon-Gentil**, présentée par M. Léon Binet.

Les auteurs décrivent la préparation du diméthylphosphate de choline et de son dérivé acétylé. Ils en étudient quelques propriétés pharmacologiques comparativement à celles du bromure de choline et du chlorure d'acétylcholine.

Les tri-esters de l'acide orthophosphorique $PO_4(R)_3$ ont fait l'objet de nombreuses recherches. Il ne semble pas que l'on ait jusqu'ici étudié l'action de ces esters sur les amines tertiaires.

On sait pourtant que d'une façon assez générale les esters minéraux du type RX; $SO_4(R)_2$, etc. se fixent sur les amines tertiaires ou sur certains composés soufrés pour donner des composés d'addition.

Nous étudions dans cette Note l'action du phosphate triméthylique $PO_4(CH_3)_3$ préparé selon la technique d'Evans (1) sur une amine tertiaire le diméthylaminoéthanol ainsi que les propriétés pharmacologiques du diméthylphosphate de choline résultant de cette réaction.

Par analogie avec d'autres esters minéraux $SO_4(CH_3)_2$ par exemple, on peut prévoir trois sortes de combinaisons (I), (II), (III).

$$\underset{(I)}{(CH_3)_2PO_4NCH_3(R)_3} \qquad \underset{(II)}{CH_3PO_4[N(CH_3)(R)_3]_2} \qquad \underset{(III)}{PO_4[N(CH_3)(R)_3]_3}$$

L'expérience a montré que quelles que soient les conditions opératoires on obtenait exclusivement le dérivé (I).

En effet nous avons effectué cette réaction soit dans l'éther à la température ordinaire, soit dans l'éthanol à la température ordinaire, à chaud, à reflux et en tube scellé jusqu'à 140° durant 5 h.

Dans tous les cas, on a obtenu le diméthylphosphate de choline.

DIMÉTHYLPHOSPHATE DE CHOLINE (IV) = 197 H. C :

$$\underset{\text{(IV)}}{\begin{array}{c}(CH_3)_3N.CH_2\ \ CH_2OH\\ |\\ PO_4(CH_3)_2\end{array}} \qquad \underset{\text{(V)}}{\begin{array}{c}(CH_3)_3N\ \ CH_2.CH_2.O.CO.CH_3\\ |\\ PO_4(CH_3)_2\end{array}}$$

Préparation. — On dissout 5 g de phosphate triméthylique dans 25 ml d'éther sec, on ajoute 6,5 g de diméthylaminoéthanol et abandonne le flacon bouché durant 24 h.

On ajoute à la solution éthérée 50 ml d'éther sec, une huile précipite qui se concrétise peu à peu. Rendement de l'ordre de 85 %.

Propriétés. — Substance cristallisée en aiguilles, très hygroscopique, très soluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol, assez soluble dans l'acétone, le chloroforme, insoluble dans le benzène et l'éther.

Analyse. — $C_7H_{20}O_5NP$, calculé %, C 36,68; H 8,73; N 6,11; P 13,53; trouvé % C 34,8; H 8,25; N 6,17; P 13,30.

Cette substance a été étudiée comparativement au bromure de choline et l'on en a préparé le dérivé acétylé dont les propriétés ont été comparées à celles du chlorhydrate d'acétylcholine (*voir* tableau).

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ DU DIMÉTHYLPHOSPHATE DE CHOLINE (V) = 224 H. C : Ce corps est obtenu par acétylation directe du diméthylphosphate de choline au moyen de l'anhydride acétique.

Préparation. — On mélange en quantités sensiblement équimoléculaires le diméthylphosphate de choline et l'anhydride acétique. Le mélange est porté pendant une heure environ au bain-marie vers 75° jusqu'à obtention d'une solution homogène limpide. On abandonne 24 h, on lave à l'éther sec le résidu sirupeux, on reprend ledit résidu par l'acétone sèche, d'où on le précipite par l'éther sec. On obtient après quelques jours des plaquettes cristallines extrêmement hygroscopiques.

Analyse : $C_9H_{22}O_6NP$, calculé %, P 11,43; N 5,16; trouvé %, P 10,2; N 4,7.

Résultats d'analyse approchés (90 %) par suite du caractère très hygroscopique du 224 H. C.

Cette substance a été étudiée comparativement au chlorure d'acétylcholine.

Le tableau suivant groupe quelques propriétés pharmacologiques des 197 et 224 H. C. par rapport aux deux substances de référence.

Corps étudié.	P. M.	D. L. 50 Souris (i/v/mg/kg).	Organes isolés. Concentration. Intestin Cobaye contraction.	Rectus Grenouille contraction.	Pression artérielle chien chloralosé par rapport à substance de référence = 1.
Bromure de choline.......	184	53	1.10^{-4}	5.10^{-4} à 1.10^{-4}	1 (*)
197 H. C.................	229	110	6.10^{-5}	1.10^{-3}	1,2
Chlorure d'acétylcholine...	181,5	13	2.10^{-8}	5.10^{-7}	1 (*)
224 H. C.................	271	35	3.10^{-8}	4.10^{-7}	0,75

(*) 2 mg/kg de bromure de choline ou 2 µg/kg d'acétylcholine entraînent une faible hypotension de l'ordre de 1 cm variable selon la sensibilité du chien utilisé.

Toxicité. — Le 197 H.C. est 3 fois moins toxique que son dérivé acétylé 224 H.C. Le 197 H.C. est 2 fois moins toxique que le bromure de choline et le 224 H.C. 3 fois moins que le chlorure d'acétylcholine.

Action sur le rectus abdominis de Grenouille. — Le 197 H.C. est environ 2 500 fois moins actif que son dérivé acétylé 224 H.C. mais tandis que le 197 H.C. est 5 fois moins actif que le bromure de choline, le 224 H.C. est légèrement plus actif que le chlorure d'acétylcholine.

Action sur l'intestin de Cobaye. — Tous sont contracturants. Le 197 H.C. est 2 000 fois moins actif que le 224 H.C. Le 197 H.C. est ici environ 2,5 fois moins puissant que le bromure de choline et le 224 H.C. environ 1,5 fois moins efficace que l'acétylcholine.

Les deux dérivés phosphorés sont nettement moins toxiques que les deux substances prises comme éléments de comparaison. Alors que le 197 H.C. est plus actif sur l'intestin et la pression artérielle mais moins actif sur le *rectus* que le bromure de choline, c'est l'inverse pour le 224 H.C. par rapport au chlorure d'acétylcholine.

L'effet de détoxication apporté dans ce cas par l'anion $(CH_3)_2PO_4$— est à retenir.

(¹) D. P. EVANS, W. C. DAVIES et W. J. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 1310.

MICROBIOLOGIE. — *Activités antifermentaires et cytolytiques comparées des alcools et cétones aliphatiques, chez* Saccharomyces cerevisiæ. Note (*) de M. **BERNARD LINDENBERG** (¹), présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les alcools et cétones de fermentation arrivent à inhiber le métabolisme anaérobie de *S. cerevisiæ* à une activité thermodynamique peu variable, de 0,1 environ. Le seuil d'action cytolytique, sur la levure de boulangerie, s'observe à une *activité* trois fois plus élevée. On met ainsi en évidence le caractère non spécifique de l'action toxique de ces composés.

Le problème de la tolérance dont fait montre la levure à l'égard des produits

de son propre métabolisme a déjà suscité de nombreuses recherches, parmi lesquelles figurent celles de Ségal (1938-1939), qui ont trait aux alcools de fusel ([2]) et supérieurs ([3]), ainsi que les travaux plus modernes de Gray ([4]), ([5]) et de Troyer ([6]), concernant l'éthanol et le méthanol.

Tout récemment, Gray et Sova ([7]) ont étendu leur étude aux cinq premiers alcools aliphatiques, normaux et ramifiés, en déterminant, dans les conditions d'une fermentation alcoolique typique, à 30° C, les concentrations qu'il est nécessaire d'ajouter, en différents alcools, pour abaisser de 1 % l'utilisation du glucose par une souche D. C. L. de *S. cerevisiæ.*

Rappelons qu'antérieurement déjà, Lewan ([8]), en étudiant les modifications morphologiques réversibles, que subissent les cellules de levure cultivées en présence de différents narcotiques, a pu interpréter ses résultats comme étant en faveur de l'existence d'une relation inverse entre l'activité biologique et l'hydrosolubilité des alcools, conformément à la règle de Richet, qui s'énonce : « moins un corps est soluble dans l'eau, plus il est toxique ».

Quantitativement envisagée, cette règle postule en fait *une égale action biologique à une égale activité thermodynamique* ([9]) des narcotiques dans le milieu aqueux d'application (supposé en équilibre de diffusion avec le milieu intérieur biologique). Et, en effet, ce postulat se vérifie assez bien dans le cas des *narcotiques indifférents et amphipatiques,* de structure polaire-non polaire balancée, comme les premiers alcools et cétones aliphatiques, très solubles à la fois dans l'eau et dans les huiles grasses. Le fait s'explique par les simples considérations suivantes : d'une part, les narcotiques indifférents arrivent à produire leur effet biologique quand leur *fraction molaire* dans la biophase réceptrice a atteint une certaine valeur *commune,* soit N *biophase*; d'autre part, du fait de leur nature amphipatique, ces composés font preuve d'une solubilité approximativement *égale* dans les lipides polaires de la membrane cellulaire, soit N*s biophase.* Auquel cas, le rapport N *biophase*/N*s biophase*, exprimant l'*activité thermodynamique,* doit nécessairement présenter une valeur constante, égale dans toutes les phases du système biologique en équilibre :

$$\frac{N\,eau}{N s\,eau} = \frac{N\,biophase}{N s\,biophase} = a = \text{const.}$$

Or, en examinant les résultats de Gray et Sova (*loc. cit.*), nous voyons que si les concentrations molaires (molarités) inhibitrices varient bien de 2,43 pour le méthanol à 0,028 pour le pentanol — soit 90 fois environ — les activités thermodynamiques correspondantes, calculées à partir de ces molarités, ne varient que de 0,07 à 0,12.

Il apparaît ainsi que l'action dépressive des alcools sur le métabolisme fermentaire de *S. cerevisiæ* relève d'un mécanisme non spécifique, comparable à celui qui préside à l'action narcotique, dépressive de la respiration, qu'excercent ces composés sur les animaux.

Molarité n et activité a des alcools dans le milieu de fermentation, déterminant le seuil d'inhibition de l'utilisation fermentaire de glucose par Saccharomyces cerevisiæ, à 30° C.

	n.	a.		n.	a.
Méthanol	2,42	0,070	Butanol tert	0,315	0,070
Éthanol	1,305	0,092	Butanol sec	0,218	0,100
Isopropanol	0,656	0,095	Isobutanol	0,108	0,1015
Propanol	0,268	0,071	Butanol *n*	0,109	0,1095
			Pentanol-3	0,074	0,1385
			Pentanol-2	0,064	0,133
			Pentanol *n*	0,028	0,1205

Pour éprouver d'une manière plus directe l'hypothèse de l'égale affinité de solution des molécules amphipatiques pour les constituants de la membrane protoplasmique, nous nous sommes proposés de dépasser le stade d'inhibition métabolique, pour comparer les concentrations en différents alcools et cétones lyophiles qui seraient nécessaires pour provoquer le seuil de cytolyse de la cellule de levure, phénomène qui relève d'un relâchement allant jusqu'à la dissolution de la structure même de la couche limitante protoplasmique.

Nos expériences ont été effectuées avec une levure de boulangerie industrielle (Springer), soigneusement lavée à l'eau distillée. 10 cm^3 de suspension à 80 % d'eau totale sont mis en contact, dans un tube de centrifugation de 35 cm^3 de capacité, avec 10 cm^3 de solution aqueuse du narcotique. On prépare ainsi une série de tubes, avec des suspensions différant dans leur concentration en narcotique, de 5 % chacune par rapport à la précédente. Les tubes, modérément agités pendant la nuit (16 h) à la température du laboratoire (19-21°), sont ensuite soumis à une centrifugation répétée, afin d'obtenir un liquide surnageant rigoureusement limpide, exempt de toute trace de levure.

L'expérience montre que sous l'effet d'une concentration critique en narcotique, les cellules commencent à laisser diffuser dans le milieu extérieur des substances intracellulaires, précipitables par le nitrate d'argent en milieu nitrique et par l'acétate d'uranyle en milieu acétique, ainsi que des pigments jaunes hydrosolubles, que l'on évalue directement dans le surnageant à l'aide de l'absorptiomètre de Dognon.

Molarité m et activité a des alcools et cétones, déterminant le seuil de cytolyse chez la levure de boulangerie au repos, à 19-21° C.

	m.	a.		m.	a.
Méthanol	7,75	0,185	Pentanol tert	0,44	0,287
Éthanol	4,04	0,25	Pentanol *n*	0,114	0,42
Isopropanol	2,01	0,27	Cyclohexanol	0,12	0,31
Propanol	0,98	0,23	Hexanol *n*	0,03	0,44
Butanol tert	1,04	0,216	Heptanol *n*	0,011	0,65
Butanol sec	0,64	0,286	Octanol *n*	0,004	0,75
Butanol *n*	0,35	0,31	Acétone,	2,36	0,245
			E. M. cétone	0,713	0,224
			E. P. cétone	0,255	0,35

L'on voit, que les concentrations cytolytiques sont ici trois fois, en moyenne, plus élevées que celles nécessaires pour provoquer le seuil d'inhibition fermentaire chez *S. cerevisiæ*. Ici encore, la plus faible activité thermodynamique est enregistrée pour le méthanol (0,185), suivie de celles concernant le butanol tertiaire (0,216) et le pentanol normal (0,23). L'éthanol est cytolytique à la même *activité* que l'acétone (0,25), le butanol et le cyclohexanol à 0,31 les pentanols et l'hexanol à 0,42-0,44. Mais à partir de l'heptanol, l'*activité* seuil cytolytique s'accroît plus rapidement avec l'allongement de la chaîne carbonée lyophobe.

En définitive, qu'il s'agisse de l'inhibition métabolique ou d'une atteinte plus grave portée à l'intégrité même de la membrane protectrice cellulaire le mécanisme d'action des composés étudiés paraît être essentiellement le même. La relative constance de l'activité-seuil des premiers alcools et cétones aliphatiques est bien due à leur égale attraction de solution pour les constituants lipoïdiques de la membrane protoplasmique de la cellule de levure.

(*) Séance du 4 mars 1957.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle G. Gauchat.

(2) Celle-ci s'exprime essentiellement par le rapport de la *fraction molaire mesurée* N, *à la fraction molaire saturante* Ns du soluté, dans la phase envisagée : N/Ns = *a* = *activité thermodynamique*.

(1) *Microbiologia*, 7, 1938, p. 93.
(2) *Ibid.*, 8, 1939, p. 466.
(3) *J. Bact.*, 42, 1941, p. 561.
(4) *Ibid.*, 55, 1948, p. 53.
(5) *Mycologya*, 55, 1955, p. 185.
(6) *J. Bact.*, 72, 1956, p. 349.
(7) *Hereditas*, 33, 1947, p. 457.

VIROLOGIE. — *Culture du virus de la clavelée sur cultures de tissus.* Note de MM. **André Boué**, **Marcel Baltazard** et **Jean Vieuchange**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le virus claveleux inoculé à des cultures de tissus cutané ou rénal d'embryons ovin ou caprin se multiplie rapidement et exerce un effet cytopathogène sur les fibroblastes et les cellules épithéliales. Dans les cultures inoculées avec le mélange de virus et d'immunsérum, l'effet cytopathègène est absent.

Les animaux de laboratoire ne sont pas, on le sait, réceptifs à la clavelée et l'expérimentation avec ce virus, limitée au Mouton, reste onéreuse et difficile, spécialement dans les pays où l'infection sévit à l'état enzootique et où seuls les très jeunes agneaux donnent une garantie relative de succès régulier de l'inoculation.

La production massive de virus nécessaire à la préparation des vaccins anticlaveleux reste de ce fait, elle aussi, malaisée et c'est pour résoudre ces difficultés que certains auteurs ont tenté de réaliser la culture du virus. L'inoculation à la membrane chorio-allantoïdienne de l'œuf de poule incubé n'a pas donné de résultats satisfaisants et ne semble pas avoir abouti, entre les mains de ceux qui l'ont tentée [1], à une multiplication authentique du virus.

J. Bridré [2] a pu obtenir la multiplication du virus de la clavelée sur cultures de tissu testiculaire de mouton et réaliser ainsi quatre passages en 14 jours avec retour au mouton et obtention de lésions caractéristiques.

Après avoir vérifié que l'inoculation à la membrane chorio-allantoïdienne de l'œuf de poule incubé ne donnait qu'une conservation du virus introduit, sans multiplication vraie, nous avons tenté la culture sur tissus en tubes roulants, selon les mêmes méthodes que nous avions utilisées pour le virus de la variole humaine [3]. La souche employée pour ces essais nous a été remise par l'Institut Razi (Hessarek); elle provenait de l'Institut Pasteur d'Algérie et avait subi trois passages sur le mouton en Iran. Nous avons utilisé, pour l'inoculation des cultures, du claveau soit pur, soit dilué au 1/10e ou au 1/100e.

Les explants étaient préparés à partir de tissus, cutané ou rénal, de fœtus ovin ou caprin : ces explants prolifèrent abondamment donnant des cultures mixtes avec prédominance des fibroblastes sur les cellules épithéliales. L'inoculation du virus est faite au troisième ou quatrième jour du développement de la culture, c'est-à-dire au premier changement du liquide nutritif.

Le virus de la clavelée se multiplie rapidement sur de telles cultures : cette multiplication s'accompagne d'un effet cytopathogène apparaissant après 4 à 12 jours, selon le titre du matériel virulent inoculé. Les fibroblastes, formant normalement un tapis continu et transparent, deviennent opaques et granuleux, puis perdent leur aspect fusiforme et apparaissent comme un semis de cellules rondes, très réfringentes; les cellules épithéliales dégénèrent également. L'extension des lésions se fait de façon centrifuge, marquant en quelques jours une zone translucide autour de l'explant originel.

Cet effet cytopathogène se reproduit sans modifications dans les subcultures, inoculées avec les liquides prélevés dans les tubes au cours des changements de milieu nutritif. Le titre du virus dans ces liquides augmente rapidement, atteignant 10^{-3} dès le quatrième jour.

Le retour au mouton a été fait avec des liquides prélevés aux quatrième, huitième et douzième jour dans des tubes de premier ou deuxième passage à partir du claveau d'origine : l'inoculation de 0,2 ml par voie intradermique ou sous-cutanée a donné après trois jours des pustules claveleuses

caractéristiques chez le mouton neuf et aucune réaction chez le mouton immun.

Le virus est neutralisé par les sérums de moutons immuns : l'absence d'effet cytopathogène dans les cultures inoculées avec le mélange neutralisé permettant d'identifier le virus de la clavelée.

(1) H. A. Gins et H. Kunert, *Dtsch. tierärlztl. Wschr.*, 45, 1937, p. 257; R. S. Rao, *Indian J. med. Res.*, 26, 1938, p. 497; R. Ortenzi et G. Tecco, *Atti Soc. ital. Sc. vet.*, 7, 1937, p. 835.

(2) *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 119, 1935, p. 502.

(3) A. Boué et M. Baltazard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1176.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h.

R. C.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 7 février 1957.)

Note transmise le même jour, de MM. *Marcel E. Denaeyer* et *Haroun Tazieff*, Nature de la lave actuelle et de quelques laves plus anciennes de la caldère du Nyiragongo (Kivu) :

Page 219, § 4, avant-dernière ligne, *au lieu de* larves, *lire* laves.

» » § 6, avant-dernière ligne, *au lieu de* (petits cristaux d'apatite et calcite primaire), *lire* avec apatite et calcite primaire.

Page 220, Composition virtuelle C, 3e ligne, *au lieu de* 22,98, *lire* 26,98.

» » Paramètres magnétiques D, *au lieu de* (3).4, *lire* (3) 4.

» » Paramètres magnétiques E, *au lieu de* (3).4, *lire* (3) 4; *au lieu de* A., *lire* An. *et au lieu de* N 165, *lire* N_{165}.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1957

(*suite et fin*).

Institut international de chimie Solvay. Xe Conseil de chimie tenu à l'Université de Bruxelles, du 22 au 26 mai 1956. *Quelques problèmes de chimie minérale. Rapports et discussions*. Bruxelles, R. Stoops, 1956; 1 vol. 25 cm.

Académie des sciences de Moscou. Institut istorii estestvoznania. *Otcherki po istorii evolioutsionnoï idei v rossii do Darvina*, par B. E. Raïkov. Tome I. Moscou, 1947; 1 vol. 26,5 cm.

Id. Naoutchno propouliarnaia Seria. *Otcherki po istorii rousskogo zemlevedenia*, par M. S. Bodnarskii. Tome I. Moscou, 1947; 1 vol. 22 cm.

L'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques. *Actes de la Conférence internationale de Genève*, août 1955. Vol. VI. *Géologie de l'uranium et du thorium*. Vol. VIII. *Matériaux : Problèmes et techniques de préparation*. Vol. IX, *Matériaux : essai et traitement chimique*. Vol. XIII. *Problèmes juridiques, administratifs et sanitaires. Normes de sécurité*. Vol. XVI. *Séances générales, conférences spéciales et répertoire des actes*. Genève, Nations Unies, 1955; 5 vol. 28 cm.

Questions d'arithmétique, par Victor Thébault, in *Mathesis*. T. LXV, n° 10, 1956; Gembloux, Jules Duculot, et Paris, Gauthier-Villars, 1956; 1 fasc. 25,5 cm.

Henri Poincaré ou la vocation souveraine, par André Bellivier, in *Vocations IV*. Paris, Gallimard, 1956; 1 vol. 10,5 cm.

Les théories pédologiques et agronomiques de l'Académicien Williams, par Henri Margulis. Toulouse, Publication de l'École nationale supérieure agronomique, 1956; 1 vol. 24,5 cm.

Traitement d'urgence des intoxications, par René Fabre, René Truhaut, Marie-Thérèse Régnier, in *Bibliothèque de thérapeutique médicale*. Paris, G. Doin, 1957; 1 vol. 25 cm.

Nikola Tesla, 1856-1943. *Lectures. Patents. Articles*, Published by Nikola Tesla Museum. Beograd, 1956; 1 vol. 28,5 cm.

Gœthe und Oken ihre Beziehungen 1805-1811, von Hermann Bräuning-Oktavio, in *Gœthe neue folge des Jahrbuchs der Gœthe-Gesellschaft*, 17e Band, 1955. Weimar, Hermann Böhlaus, 1955; 1 fasc. 24 cm.

Analyse quantitative précise par fluorescence des rayons X, par Fernand Claisse. Québec, Ministère des Mines, Service des laboratoires, 1956; 1 fasc. 27 cm.

Thermal and forced diffusion of oxygen in β-titanium, by Fernand Claisse and H. Paul Koenig, in *Acta metallurgica*, vol. 4, 1956; 1 fasc. 26,5 cm.

Ministère des travaux publics, des transports et du tourisme. Direction de la météorologie nationale. *Monographies de la météorologie nationale*, n° 1. *Aperçus sur la climatologie de l'A. E. F.* Paris, 1956; 1 fasc. 27 cm.

Deutsche geodätische Kommission bei der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, *Reihe Tafelwerke*, Heft, n° 1. *Tables à 10 décimales des valeurs naturelles des sinus, cosinus, tangens, cotangens pour la division centésimale 400 gr.* München, Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung München, 1956; 1 fasc. 26 cm (en langue allemande).

Vitaminy, par K. M. Leoutskii. Lvov, Université d'État, 1949; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

O Potchvennoï zasoukhe i oustoitchivosti K nei rastenii, par A. S. Litvinov. Lvov, Université d'État, 1951; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Strouktournie i petrografitcheskie osobennosti nekotorikh permskikh ploutonov tsentral' nogo kazakhstana, par E. V. Chevtchenko. Lvov, Université d'État, 1951; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Integral Lebega, par A. C. Kovank'o. Lvov, Université d'État, 1951; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Rechenie pervogo sovetsania po mineralogii osadotchnikh obrazovanii. Lvov, Université d'État, 1955; 1 fasc. 20 cm (en langue russe).

Geologitcheskii Mouzei L'vovskogo gosoudarstvennogo Ouniversiteta im. Iv. Franko Lvov, Université d'État, 1956; 1 fasc. 22 cm (en langue russe).

Monographies de chimie physique. Les moments dipolaires, par J. Barriol. Préface de Edmond Bauer. Paris, Gauthier-Villars, 1957; 1 vol. 24 cm.

Traité de physique théorique et de physique mathématique. VIII. *Introduction à l'étude de l'analyse symbolique*, par Maurice Parodi. Paris, Gauthier-Villars, 1957; 1 vol. 24 cm.

Première conférence générale des états membres de l'Organisation internationale de métrologie légale. Paris, 10-11-12 octobre 1956. Paris, Bureau international de métrologie légale, 1957; 1 fasc. 26,5 cm.